

Die Amidierung
mit Hydroxylamin-O-sulfosäure;
ihre Reaktion
mit Hydroxylamin-sulfonaten

D I S S E R T A T I O N

von

Manfred Wilhelm

aus Nürnberg

1958

Die Amidierung mit Hydroxylamin-O-sulfosäure;
ihre Reaktion mit Hydroxylamin-sulfonaten



Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
Manfred W i l h e l m
aus
Nürnberg
1958

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1958

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. F l e i s c h m a n n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. M e u w s e n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Vorliegende Arbeit wurde von Juni 1956 bis
Juni 1958 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität Erlangen ausgeführt

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin M e u w s e n
danke ich herzlich sowohl für seine Unterstützung und
seine vielen Ratschläge als auch für das dieser Arbeit
stets entgegengebrachte Interesse.

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
Allgemeiner Teil	
1. Darstellung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und ihre Eigenschaften	2
2. Amidierung von Imido-disulfonaten unter bes. Bedingungen	6
3. Amidierung von Sulfaminsäure-Derivaten u. Säure-Imiden	8
4. Reaktion von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ mit Hydroxylamin-sulfonaten	13
Versuchsteil	
1. Darstellung von Ausgangsstoffen	
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H} - \text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$	19 - 21
$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2 - \text{KN}(\text{SO}_3\text{K})_2 - \text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	21 - 22
$\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 - \text{HN}[\text{SO}_3\text{H}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2 - \text{H}_3\text{C}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$	22 - 24
$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K} - \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K} - \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$	24 - 25
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$	26
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na} - \text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na} - \text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$	26
$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$	27
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	27
$\text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$	28
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$	29
$\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$	30
$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3 - (\text{KNSO}_2)_3$	30
$(\text{SNH})_4$	31
Analysenmethoden	31

	Seite
2. Einwirkung von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ auf	
Imido-disulfonate in Gegenwart tertiärer Amine	36
3. Alkyl-sulfamate	
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K} - \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K} - \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	38 - 39
Aryl-sulfamate	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na} - \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na} - \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	39 - 41
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$	42
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	42
$(\text{KNSO}_2)_3$	43
Phthalimid	45
Succinimid	45
Acetanilid	46
4. Reaktion von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ mit	
$\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$	46
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$	50
$\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$	52
Einwirkung von Sulfit auf $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{Na}$ und $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$	55
Reaktion von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{Na}$ mit $(\text{SNH})_4$	58
Literaturverzeichnis	60

Z u s a m m e n f a s s u n g

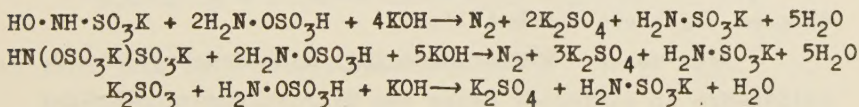
Ziel der nachfolgenden Arbeit war, die Amidierungsreaktion mit Hydroxylamin-O-sulfosäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ hinsichtlich Versuchsbedingungen und Anwendungsbereich genauere zu studieren.

Über die in der Diplomarbeit bereits wiedergegebenen Ergebnisse hinaus konnte gezeigt werden, daß die Amidierung von Imido-disulfonat bei Verwendung tertiärer Amine an Stelle von Alkalihydroxyd kaum Hydrazin-iso-disulfonat liefert.

Von mono-substituierten Sulfaminaten können nur N-Aryl-Verbindungen zu entsprechenden asymmetr. substituierten Hydrazin-sulfonaten amidiert werden. Durch Umsetzung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ mit N,N'-Diphenyl-sulfamid und NaOH gelang die Darstellung von Natrium-phenylsulfaminsäure-phenylhydrazid.

Während Trisulfimid-Kalium, Phthalimid und Acetanilid nicht in entsprechende Säurehydrazide überführt werden, glückte beim Succinimid die Isolierung von Bernsteinsäuremono-benzalhydrazid.

Hydroxylamin-N-monosulfonat, O-Äthyl-hydroxylamin-N-monosulfonat und Hydroxylamin-iso-disulfonat werden durch Hydroxylamin-O-sulfonat unter N_2 -Entwicklung zersetzt; neben Sulfat entsteht Sulfaminat, ebenso auch bei Reaktion von Sulfit mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$. Die Umsetzungen verlaufen nach den Gleichungen:



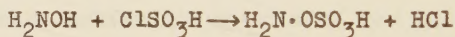
Es wurde ferner die Einwirkung von Hydroxylamin-N-monosulfonat auf K_2SO_3 und HSO_3K untersucht.

Die Reaktion von Tetrahydro-schwefelstickstoff mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$ führt nicht zu $(\text{OSNH})_4$, sondern zu Schwefelstickstoff, $(\text{SN})_4$.

Allgemeiner Teil

Hydroxylamin-O-sulfosäure

Hydroxylamin-O-sulfosäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ wurde 1914 erstmals von SOMMER und TEMPLIN (1) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure bzw. SO_3 auf Hydroxylammonium-salz als kristalline Verbindung dargestellt:



In wässriger Lösung wurde sie von RASCHIG (2) bereits einige Jahre vorher auf Grund ihrer Oxydationswirkung gegenüber HJ bei der sauren Hydrolyse von Hydroxylamin-isodisulfonat nachgewiesen.- Eine genaue Arbeitsvorschrift zur Gewinnung aus Hydroxylammonium-sulfat und Chlorsulfonsäure, sowie ihre Reinigung durch Fällern der Säure aus methanolischer Lösung mit Chloroform wurde 1925 von SOMMER, SCHULZ und NASSAU (3) veröffentlicht.

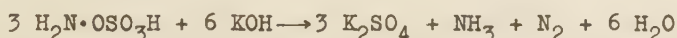
Amerikanischen Autoren (4) gelang es später $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ aus N_3H , also Azoimid und rauchender Schwefelsäure mit 65 proz. Ausbeute herzustellen.

Nach unseren Erfahrungen läßt sich Hydroxylamin-O-sulfosäure in einfacher Weise aus Hydroxylammonium-sulfat und überschüssiger, rauchender Schwefelsäure bei 70 - 110° darstellen. Man erhält dabei in guter (~ 85 %) Ausbeute ein Rohprodukt mit einem Gehalt von 90 - 95 % $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$. Völlig sulfatfreie Präparate lassen sich nach MEUWSEN und TISCHER (5) durch Ausfällen der Säure aus ihrer wässrigen Lösung mit Eisessig gewinnen.

Die Schreibweise $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ wird im folgenden der Deutlichkeit halber beibehalten. Nach WANNAGAT und PFEIFFENSCHNEIDER (6) wird die Hydroxylamin-O-sulfosäure besser H_3NOSO_3 , als Addukt von SO_3 an die Aminoxydform des Hydroxylamins beschrieben.

In wässriger Lösung erleidet $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ langsam Hydrolyse zu H_2NOH und H_2SO_4 (3); gleiches gilt in Gegenwart von Mineralsäuren (4). Analog verlaufen die Reaktionen mit Alkoholen und Phenolen, wobei Hydroxylammonium-salze von Alkyl- bzw. Aryl-schwefelsäuren entstehen (3).

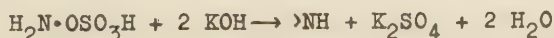
Rasch verläuft die Zersetzung im alkalischen Medium, wo nach SOMMER, SCHULZ und NASSAU für den Gesamtverlauf folgende Formel gilt:



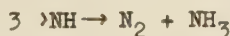
Dabei soll zuerst eine Umlagerung der Hydroxylamin-O-sulfosäure in eine tautomere Form, von SPECHT, BROWNE und SHERK (4) "Monazenium-sulfat" benannt, stattfinden:



Anschließend soll ein >NH -Rest abgespalten, die entstandene H_2SO_4 als Sulfat gebunden werden,



während sich die >NH -Radikale gemäß

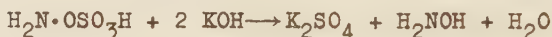


stabilisieren. Bei jeder Amidierung mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ ist daher eine deutliche N_2 - und NH_3 -Entwicklung zu beobachten.

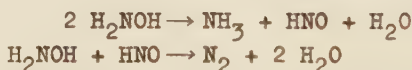
Unter der Annahme der beiden vorher wiedergegebenen tautomeren Formen der Hydroxylamin-O-sulfosäure erklären SOMMER, SCHULZ und NASSAU die Unbeständigkeit ihrer Salze.

Doch gelang es 1946 KELLER und SMITH (7) einige Hydroxylamin-O-sulfonate darzustellen; die freien Basen, bzw. die entsprechende Kationen liefernde Salze wurden -gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Wasser- in Methanol gelöst und unter Kühlung zur methanolischen Lösung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ gegeben. Zugabe von Benzol oder Äther brachte die gewünschten Hydroxylamin-O-sulfonate zur Abscheidung. Auch der Methyl- und Äthylester wurden beschrieben.

Neben diesem von SOMMER postulierten Reaktionsablauf über NH-Radikale wird von NAST und Mitarbeitern (8) noch eine hydrolytische Spaltung



zu Sulfat und freiem Hydroxylamin angenommen, wobei dies über die mit $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und OH^- als $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]^{2-}$ nachweisbare Stufe des Nitroxyls in Ammoniak und Stickstoff zerfällt (9):



Allerdings könnte das intermediär gebildete Hydroxylamin auch durch Reaktion von >NH mit Wasser entstehen. Mit dieser Amidierung von Wasser erklärt GLEU (10) das bei Bestrahlung wässriger, schwefelsaurer HN_3 -Lösungen mit ultra-violettem Licht entstehende Hydroxylamin.

Daß beim Eintropfen einer wässrigen $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ -Lösung in heiße Alkalien Hydrazin entsteht, kann durch Amidierung des bei der Zersetzung entstehenden Ammoniaks erklärt werden:

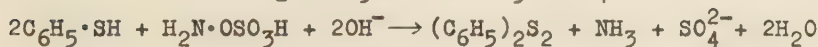
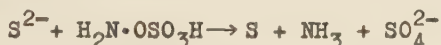


Tatsächlich gelang es SOMMER und Mitarbeitern (11) Ammoniak in Hydrazin, sowie eine Reihe aliphatischer und aromatischer Aminoverbindungen wie Methylamin, Äthylendiamin,

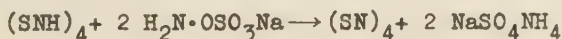
Anthranilsäure, Sulfanilsäure, Piperidin in die entsprechend substituierten Hydrazine zu überführen.

KELLER und SMITH (12) amidierten Benzol, Toluol und einige andere aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von AlCl_3 .- Reaktion von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ mit Ketonen in Gegenwart von Alkali führt zu Ketoxim-O-sulfonaten (3;13).

Neben dieser amidierenden Eigenschaft wirkt Hydroxylamin-O-sulfosäure auch oxydierend und reduzierend. Ihr Oxydationsvermögen gegenüber Jodwasserstoff wurde schon von RASCHIG (2) beobachtet und kann zur maßanalytischen Bestimmung herangezogen werden. Natriumsulfid und Thiophenol werden im alkalischen Medium quantitativ zu Schwefel bzw. Diphenyl-disulfid oxydiert (14):



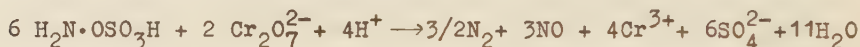
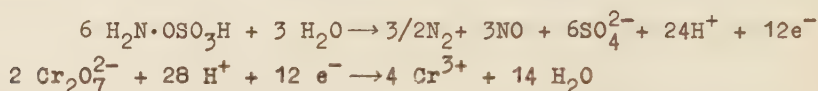
Hydroxylamin-O-sulfosäure wird dabei zu Ammoniak und Sulfat reduziert. Eine weitere Reaktion wurde in der Umsetzung von $(\text{SNH})_4$ mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$ gefunden. Tetrahydro-schwefelstickstoff liefert mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$ in siedendem Methanol Schwefelstickstoff neben Sulfat:



Die dabei nach kurzer Zeit auftretende Dunkelrotfärbung der Mischungen wurde auch beim Kochen von $(\text{SN})_4$ ohne Hydroxylamin-O-sulfonat in absol. Methanol beobachtet. Die immerhin mögliche Oxydation von $(\text{SNH})_4$ durch $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$ zu Thionyl-imid, $(\text{OSNH})_4$, einer von BECKE-GOEHRING (15) beschriebenen orangefarbenen, festen Substanz tritt also kaum ein. Vielmehr scheint als Nebenreaktion N_2 -Abspaltung und Bildung von schwarzrotem S_4N_2 Ursache der Farbvertiefung zu sein, eine Reaktion, die nach MEUWSEN (16) beim längeren Kochen von $(\text{SN})_4$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen durchgreift.

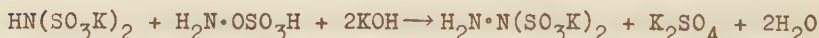
Starke Oxydationsmittel wie Permanganat und Dichromat werden von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ im sauren Medium reduziert; auch ammoniakalische Silberlösung reagiert beim gelinden Erwärmen unter Metallabscheidung. Dagegen wird aus Fehlingscher Lösung auch in der Wärme kein Cu_2O abgeschieden.

Die rasch unter heftiger Gasentwicklung verlaufende Reaktion zwischen $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ im salzsauren Medium wurde quantitativ untersucht. Dabei wurde 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ von etwas mehr als 3 mol $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ reduziert. Neben N_2 konnte auch NO nachgewiesen werden (Braunfärbung des Gasraumes nach Zufuhr von reinem O_2). Folgende Umsetzung im Molverhältnis 1 : 3 ist daher wahrscheinlich:



Amidierungen mit Hydroxylamin-O-sulfosäure

Nachdem die von MEUWSEN und TISCHER (5) aufgefundene Entstehung von Hydrazin-iso-disulfonat aus Imido-disulfonat und Hydroxylamin-O-sulfosäure im alkalischen Medium:



hinsichtlich Konzentration der Ausgangsstoffe, Reaktions-temperatur und Reaktionszeit näher untersucht worden war (14), sollte geprüft werden, ob das bislang verwandte Alkali durch tertiäre Amine zu ersetzen sei. So wurde $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in Gegenwart von Trimethylamin oder Triäthylamin bzw. Pyridin umgesetzt. Während es gelingt, Hydrazin-iso-disulfonat beim Umsatz von 1 $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ mit 1 $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und 2 KOH bei einer Reaktionsdauer von etwa 5 Tagen in über 60 proz. Ausbeute darzustellen, entstehen bei Verwen-

dung tertiärer Amine an Stelle von KOH nur geringe Mengen Hydrazin. In Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ wurden maximal 3 %, mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 10 % und mit Pyridin nur 0.6 % der theoretisch möglichen Hydrazinmenge maßanalytisch bestimmt.- Auffallend war jedoch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung von Triäthyl- und besonders bei Trimethylamin als Basis; schon nach 60 min war keine Hydroxylamin-O-sulfosäure mit KJ und H_2SO_4 mehr nachweisbar.

Ebenso versagte sich auch die Amidierung von Triäthylammonium-imido-disulfonat bei Verwendung von Triäthylamin als Basis. Immerhin konnte beim Umsatz von $1 \text{ HN}[\text{SO}_3\text{H}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ mit $1 \text{ H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{Na}$ und $1 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ an Stelle von $1 \text{ H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ und $2 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ die Menge des gebildeten Hydrazins von 3 % auf etwa 9 % erhöht werden.

Die geringere Basenstärke tertiärer Amine gegenüber KOH kann nicht entscheidend für die mit schlechter Ausbeute verlaufende Amidierung von Imido-disulfonat sein, zumal das im Vergleich zu Trimethylamin und Triäthylamin schwächer basische Ammoniak auch ohne Alkalihydroxyd mit guter Ausbeute in Hydrazin überführt wird (11). GEVER und HAYES (17) führten die Amidierung von überschüssigem n-Butyl- und iso-Propylamin zum entsprechenden Hydrazin ohne Alkalihydroxyd durch. Dies und der weitere Befund, daß bei Amidierungsversuchen in Gegenwart tertiärer Amine nur sehr geringe, mit Triäthylammonium-imido-disulfonat überhaupt keine Stickstoff-Entwicklung zu beobachten war, läßt auf eine Reaktion der Hydroxylamin-O-sulfosäure mit tertiären Aminen schließen.-

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde Tri-natrium-imido-disulfonat mit $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ und NaOH (Molverhältnis 1:1:1) zu leicht löslichem Natrium-hydrazin-iso-disulfonat umgesetzt.- Infolge weitgehender Hydrolyse: $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HN}(\text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{NaOH}$ ist bei Amidierung ein Molverhältnis von leicht zugänglichem Tri-Na-salz : NaOH = 1 : 1 gleichwertig mit dem Einsatz von $\text{HN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$

und NaOH = 1 : 2.- Nach beendeter Reaktion wurde mit Kaliumacetat bis zu 46 % des schwerlöslichen $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ isoliert. Dies beweist, daß die recht guten Ausbeuten an Hydrazin-iso-disulfonat bei Amidierung von Kalium-imido-disulfonat nicht allein durch die Schwerlöslichkeit des schon während der Reaktion auskristallisierenden $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ bedingt sind.

Amidierungsversuche mit Kalium-sulfaminat, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ bei Siedehitze lieferten nur 10 - 13 % des in Wasser leichtlöslichen $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ (14). Im Gegensatz zur NH -Gruppe der Imido-disulfonate und NH_3 ist die NH_2 -Gruppe im Sulfaminat nur wenig der Amidierung mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ zugänglich.

Als Substanzen, die ebenfalls eine Imino-Gruppe enthalten, bieten sich die Salze organisch substituierter Sulfaminsäuren an, $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Da sie hinsichtlich Zusammensetzung eine Mittelstellung

$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Me}$ und R_2NH zwischen gut amidierbaren Verbindungen einnehmen, versprach auch die Umsetzung von Alkyl- und Aryl-sulfaminaten mit Hydroxylamin-O-sulfosäure im alkalischen Medium Erfolg.

Die Versuche zeigten jedoch, daß die Alkyl-sulfamate nur sehr wenig amidiert werden. Umsetzungen mit Methyl-, Äthyl- und Butyl-sulfaminat lieferten sowohl bei Raumtemperatur als auch in der Siedehitze weniger als 10 % der erwarteten Hydrazinmenge; sie lagen damit weit unter den bei Amidierung von Imido-disulfonaten erzielten Ausbeuten.

Ganz anders verhalten sich Aryl-sulfamate: Die Natrium-salze der Phenyl-, p-Tolyl- und α -Naphthyl-sulfaminsäure konnten mit 53, 60 bzw. 31 proz. Ausbeute in die noch unbekannten asymmetrischen Arylhydrazin-sulfonate überführt werden. Zweckmäßig setzt man hierbei Sulfaminat und Hydroxylamin-O-sulfosäure im Molverhältnis 1 : 2 in der Siedehitze um und arbeitet in wässrigem Methanol unter Verwendung von Natrium-methylat als Basis. Nach Abtrennung

unlöslichen Natrium-sulfats wurden durch Kühlen der Filtrate praktisch reine Arylhydrazin-sulfonate erhalten.

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ wirkt auch unter Ausschluß von Wasser amidierend. p-Tolyl-sulfaminat wird in absol. Methanol in NaOCH_3 -Gegenwart mit 54 proz. Ausbeute in p-Tolylhydrazin-sulfonat überführt. Allerdings bereitet bei dieser Umsetzung die Trennung von Natrium-sulfat, unverbrauchtem Sulfaminat und Hydrazin-sulfonat Schwierigkeiten.

Überraschend war die im Vergleich zum unsubstituierten Sulfaminat noch größere Reaktionsträgheit der Alkyl-sulfaminate. Betrachtet man die umgesetzten Verbindungen als sulfoniertes Ammoniak oder Amin, so kann man vielleicht die verschiedene Stärke der zugrunde liegenden Basen zur Erklärung heranziehen. Die gegenüber Ammoniak erhöhte basische Wirkung von Methylamin ist auf eine elektronenabstoßende Wirkung des Alkylrestes zurückzuführen; die damit verbundene Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoff ist Ursache einer größeren Protonenaffinität und wird auch Stärkung einer schon vorhandenen N-H-Bindung bewirken. Verglichen mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$, würde dies einer geringeren Beweglichkeit der N-ständigen H-Atome in den Alkyl-sulfaminaten gleichkommen.

Anders liegen die Verhältnisse im Kalium-imido-disulfonat, wo durch die Anwesenheit zweier Sulfogruppen der Imid-Wasserstoff bereits aziden Charakter trägt, ohne jedoch in wässriger Lösung merklich sauer zu reagieren. Von DOYLE und DAVIDSON (18) wurde die dritte Ionisations-Konstante der Imido-disulfosäure zu etwa 3.2×10^{-9} (25° , in Kochsalzlösung der Ionenstärke 1.00) ermittelt. Ähnlich beweglich, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, dürfte die Bindung des an Stickstoff gebundenen H-Atoms in den Aryl-sulfaminaten sein. Während es beim Imido-disulfonat schon genügt, zur Bildung von $\text{KN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ das $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ in überschüssiger Kalilauge zu lösen, soll nach AUDRIETH und SVEDA (19) beim $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ erst die Einwirkung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium zum Di-Natriumsalz führen.

Anilin, p-Toluidin und α -Naphthylamin sind, verglichen mit Ammoniak, sehr schwache Basen. Die elektronensaugende Wirkung aromatischer Reste dürfte sich in den $R \cdot NH \cdot SO_3Me$ im schwach sauren Charakter der N-ständigen H-Atome äußern. Für die Amidierung mit $H_2N \cdot OSO_3H$ ist die Wirkung zweier Sulfogruppen im Imido-disulfonat etwa gleichbedeutend mit der eines aromatischen Restes und einer SO_3Na -Gruppe in den Aryl-sulfaminaten.

Diese Lockerung des Imid-Wasserstoffs im $HN(SO_3K)_2$ und den Sulfaminaten $R \cdot NH \cdot SO_3Me$ scheint für die Amidierung notwendig zu sein. Der beim Zerfall der $H_2N \cdot OSO_3H$ entstehende $>NH$ -Rest addiert sich am N-Atom des Sulfamins $R \cdot NH \cdot SO_3Me$, anschließend wandert das bewegliche Proton an das neu hinzugekommene N-Atom im Addukt unter Entstehung des Hydrazin-sulfonats:



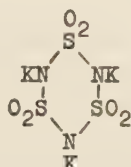
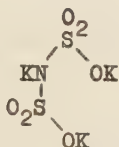
$R = MeO_3S-, C_6H_5-, H_3C \cdot C_6H_4-, C_{10}H_7-$.

Wir versuchten diese Ansicht noch an weiteren, in alkalischer Lösung solche N-Metall-Bindungen eingehenden Substanzen zu prüfen. Während es nicht gelang, mit Acetyl-sulfaminat das erwartete asymmetrische Kalium-acetylhydrazin-sulfonat zu isolieren, ergab die Kontrolle des Reaktionsverlaufs mit der JO_3^- -Titration (im salzsauren Medium), daß sich doch etwa 22 - 27 % Hydrazin gebildet hatten, also beträchtlich mehr als bei Amidierung von Alkyl-sulfaminaten.

Mit rund 60 proz. Ausbeute gelang hingegen die Darstellung von Natrium-phenylsulfaminsäure-phenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot N(Na) \cdot SO_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. Es ist eine sehr unbeständige, leicht unter SO_2 -Entwicklung zerfallende Verbindung. Auch beim N,N'-Diphenyl-sulfamid dürfte die N-H-Bindung durch den benachbarten Phenylrest, aber auch durch die Sulfanilid-Gruppierung die notwendige Aktivierung erfahren haben.

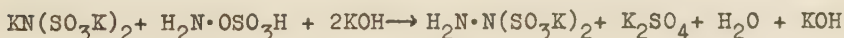
Es blieb noch zu untersuchen, wie sich Substanzen gegenüber der amidierenden Wirkung von Hydroxylamin-O-sulfosäure verhalten, bei denen die Lockerung der N-H-Bindung schon zur Bildung von $(H_3O)^+$ in wässriger Lösung führt.

Versuche mit Tri-Kalium-sulfimid zeigten, daß die Verbindung praktisch überhaupt nicht amidiert wird. Diese Reaktionsträgheit überrascht zunächst. Vergleicht man die Struktur des Kalium-imido-disulfonats mit der des Trisulfimid-Kaliums,

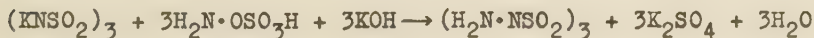


so sollte auch $(KNSO_2)_3$ amidiert werden.

Es gelang ja, Hydrazin-iso-disulfonat auch in Gegenwart von 3 KOH in guter Ausbeute zu amidieren, eine Umsetzung, die auch als Amidierung des bekannten Trikalium-imido-disulfonats aufgefaßt werden kann:

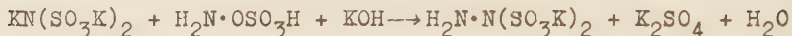


Die tatsächlich nicht erfolgte Amidierung des $(KNSO_2)_3$ ist wohl dem noch stärker sauren Charakter des freien Trisulfimids zuzuschreiben. Diese Ansicht stützt folgende Beobachtung: Arbeitet man mit dem Molverhältnis 1 $(KNSO_2)_3$: 3 $H_2N \cdot OSO_3H$: 6 KOH, so herrscht am Ende des $H_2N \cdot OSO_3H$ -Zerfalls neutrale Reaktion. Rein formal wäre auch Amidierung gemäß



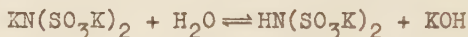
möglich, jedoch müßte Trisulfimid-salz seine Kationen als Partner für das beim $H_2N \cdot OSO_3H$ -Zerfall entstehende Sulfat beisteuern. Ein mit 3 KOH durchgeführter Versuch zeigte

jedoch nach kurzer Zeit deutlich saure Reaktion.-
Hingegen herrschte beim Imido-disulfonat



nach beendeter Amidierung niemals saure Reaktion, obwohl noch etwa die Hälfte des $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ vorhanden war.

$\text{KN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wird als basisches Salz wohl auch im alkalischen Medium der Hydrolyse unterliegen:



und damit letzten Endes doch die N-H-Bindung amidiert werden. Wie schon früher gezeigt (14), senkt Erhöhung der $[\text{OH}^-]$ die Ausbeute an Hydrazin-iso-disulfonat. Dies entspricht im obigen Hydrolysengleichgewicht einer Linksverschiebung, also der Schwierigkeit eine N-Metall-Bindung zu amidieren.

Verläuft die Hydrazin-Bildung bei der Amidierung mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ über ein NH-Addukt, dem sich der Platzwechsel eines Protons anschließt, so kann dieser bei den Trisulfimid-salzen gar nicht auftreten. Sie reagieren neutral, an Stelle eines am N vorhandenen Imid-H tritt in den Trisulfimid-salzen ein frei bewegliches Metallion, d.h. die Amidierung bleibt aus.

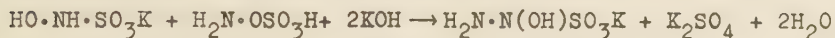
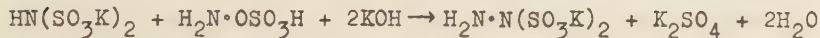
Dem entspricht, daß auch bei Versuchen mit Phthalimid-Kalium keine nennenswerten Mengen Hydrazin-Verbindung gebildet wurden.- Bei Umsetzungen von Succinimid, das gegenüber Phthalimid schwächer sauer ist, gelang es dagegen (mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und KOH im Molverhältnis 1 : 1 : 3) in etwa 12 proz. Ausbeute die Benzaldehydverbindung (20) von Bernsteinsäure-mono-hydrazid zu isolieren. Neben der in geringem Umfang verlaufenden Amidierung findet hydrolytische Ringspaltung statt.

Versuche mit Acetanilid versagten sich der Amidierung völlig.

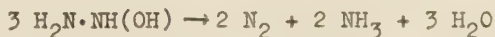
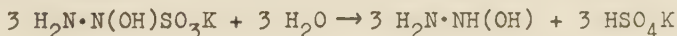
Reaktion von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ mit Hydroxylamin-sulfonaten

Die Umsetzung von Hydroxylamin-N-mono-sulfonat, $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ im alkalischen Medium mit Hydroxylamin-O-sulfosäure ist eine Reaktion von zwei isomeren Hydroxylamin-mono-sulfonaten.-

Analog der Amidierung von $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, die zum $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ führt, sollte ein as-Oxyhydrazin-mono-sulfonat entstehen:

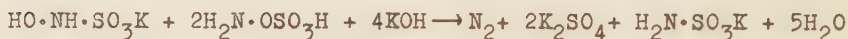


Es tritt jedoch kräftige N_2 -Entwicklung ein (80 - 87 % des eingesetzten O-Sulfonats), gleichzeitig wird wenig NH_3 frei. Säuert man weiter eine Probe der im Vakuum bei Raumtemperatur eingeeengten und mit BaCl_2 von Sulfat befreiten alkalischen Lösung an (Umsatz von 1 $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ mit 1 $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und 3 KOH), so tritt neuerdings schwache BaSO_4 -Fällung und Gasentwicklung auf. Diese Reaktion zeigt weder $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ noch $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$; sie könnte aber herrühren von wenig $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{OH})\text{SO}_3\text{K}$, das nach Abspaltung von Hydrogensulfat unter N_2 -Entwicklung zerfällt:



Bei Untersuchung der Reaktion wird 1 mol $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ mit 1 mol $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ nur zu etwa 60 %, bei Reaktion mit 2 mol $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ dagegen praktisch völlig verbraucht. Dabei wird etwas mehr als 2/3 des Schwefels in Sulfat überführt, während der Rest in Form von Sulfaminat vorliegt, das qualitativ nachgewiesen und präparativ isoliert wurde.

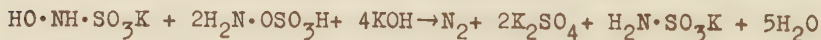
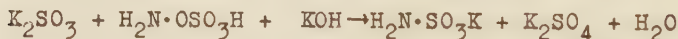
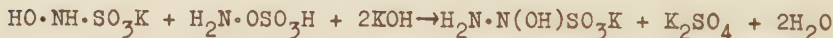
Die Umsetzung der beiden isomeren Hydroxylamin-mono-sulfonate im alkalischen Medium scheint also folgender Gesamtreaktion zu gehorchen:



Das bei jeder Amidierung mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ freiwerdende Ammoniak könnte durch Stabilisierung von NH -Radikalen: $3 \text{ } \text{NH} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3$ erklärt werden.

Für den Reaktionsablauf war der Befund wesentlich, daß sich Hydroxylamin-O-sulfonat im Gegensatz zum isomeren N-Sulfonat in stark exothermer Reaktion mit Sulfit quantitativ zu Sulfat und Sulfaminat umsetzt. Hydroxylamin-N-sulfonat reagiert nicht mit K_2SO_3 (phenolphthalein-alkalisches Medium). Erst mit HSO_3K tritt unter Wasserabspaltung Umsetzung zu Imido-disulfonat ein, das bei Verwendung äquimolarer Mengen (in 50 proz. Ausbeute) isoliert wurde.

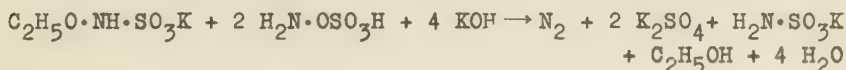
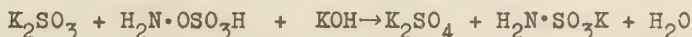
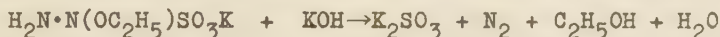
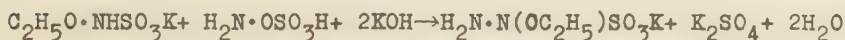
Nimmt man nun als ersten Reaktionsschritt die Entstehung von Oxyhydrazin-sulfonat an, so folgt seine fast völlige Zersetzung im alkalischen Medium in N_2 und Sulfit. Es setzt sich dann neuerdings mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ unter Entstehung von Sulfaminat um:



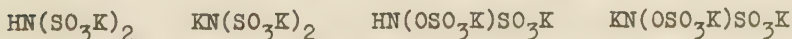
Dieser Gesamtablauf wird gestützt durch die Untersuchung der ganz entsprechenden Reaktion von $\text{RO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$.

Beim Umsatz $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K} : \text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H} : \text{KOH} = 1:1:2$ wurden nach Stehen über Nacht etwas mehr als die Hälfte, beim Molverhältnis $1 : 2 : 5$ rund 70 % des gesamten Schwefels

als Sulfat gefunden. Bei Anwendung von überschüssigem $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$ trat eine rasch verlaufende Umsetzung (Molverhältnis $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K : H_2N \cdot OSO_3H : KOH = 1 : \underline{1} : 3$) ein; sie lieferte schon nach 30 min etwa 90 % des als $H_2N \cdot OSO_3H$ eingesetzten Stickstoffs. Wiederum konnte aus dem Reaktionsgemisch Sulfaminat isoliert werden. Dies und die Sulfat- und N_2 -Mengen legen auch beim $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$ die Annahme eines ganz analogen Reaktionsverlaufs nahe: Primär stattfindende Amidierung, dann Spaltung des Alkoxyhydrazin-sulfonats in N_2 , C_2H_5OH und HSO_3K , schließlich Reaktion von neutralem Sulfit mit $H_2N \cdot OSO_3K$ unter Bildung von $H_2N \cdot SO_3K$:

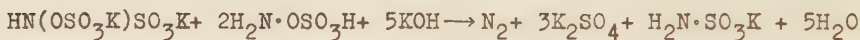


Weiter wurde die Reaktion von $H_2N \cdot OSO_3H$ mit $HN(OSO_3K)SO_3K$ geprüft. Im Hydroxylamin-iso-disulfonat liegt nun eine dem Imido-disulfonat vergleichbare Substanz vor. Beide liefern mit überschüssigem Alkali sog. basische Salze, ohne jedoch in wässriger Lösung sauer zu reagieren:

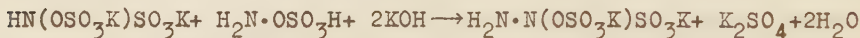


$HN(OSO_3K)SO_3K$ sollte wie $HN(SO_3K)_2$ gut der Amidierung zugänglich sein. Tatsächlich tritt aber beim Molverhältnis $1 H_2N \cdot OSO_3H : 1 HN(OSO_3K)SO_3K$ und 2 KOH sofort heftige N_2 -Entwicklung und noch vor beendeter $H_2N \cdot OSO_3H$ -Zugabe saure Reaktion der Lösung auf. Erst bei Anwendung von 3 KOH blieb die ursprünglich alkalische Reaktion der Mischung erhalten. NH_3 war nicht nachweisbar.

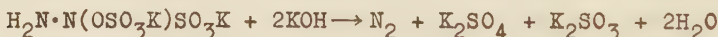
In der Kälte, in neutralem Medium durchgeführte Sulfat-Bestimmungen lieferten beim 1 : 1 Molumsatz 50 % des Schwefels als BaSO_4 , volumetrische Stickstoff-Bestimmungen 50 % des in den Ausgangsstoffen vorgegebenen Stickstoffs. Bei der Umsetzung von 1 $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ mit 2 $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und 6 KOH wurden fast $2/3$ (63 %) des eingesetzten N in Freiheit gesetzt. Da wiederum Kalium-sulfaminat aus der verbliebenen Reaktionsflüssigkeit isoliert wurde, kann der Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Auch hier wird zunächst Amidierung von iso-Disulfonat erfolgen:



Das gebildete Oxy-hydrazin-disulfonat könnte anschließend in Gegenwart von überschüssigem KOH zu K_2SO_4 , K_2SO_3 , N_2 und Wasser zerfallen:

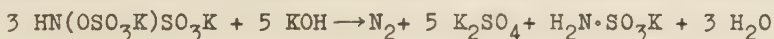
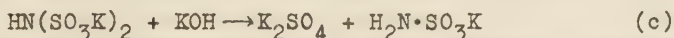
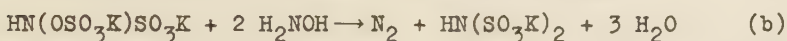
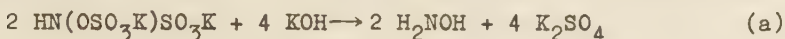


Endlich liefert Sulfit mit Hydroxylamin-O-sulfonat wiederum Sulfat und Sulfaminat. Da diese Reaktion überaus rasch und exotherm verläuft, dürfte intermediär entstehendes Sulfit sofort verbraucht werden, sodaß auch bei Umsetzungen von iso-Disulfonat mit Hydroxylamin-O-sulfonat im Molverhältnis 1 : 1 niemals größere Sulfit-Mengen nachweisbar waren. Das Ausbleiben geringer NH_3 -Mengen bei Reaktion mit $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ hängt wohl mit der im Vergleich zu $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ besseren Amidierbarkeit dieser Verbindung zusammen.

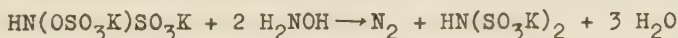
Wie bei $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ verlaufen auch bei $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ die Umsetzungen mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ im Molverhältnis 1 : 1 in Gegenwart entsprechender KOH -Mengen bis zum völligen Verbrauch des O-Sulfonats rasch (etwa 15 min), bedeutend langsamer dagegen (1-2 Tage) bei Vorgabe eines

Molverhältnisses 1 : 2.

Bei Untersuchung der unter N_2 -Entwicklung verlaufenden alkalischen Hydrolyse von Hydroxylamin-iso-disulfonat fanden NAST und Mitarbeiter (8) neben Sulfit und Nitrit noch Sulfat und Sulfaminat im Molverhältnis 5 : 1. Dabei soll iso-Disulfonat zuerst im stark alkalischen Medium (50 proz. KOH) in Sulfat und Hydroxylamin gespalten werden, dann wird dies durch das im Überschuß vorhandene "sulfonylierte Amid der Caro'schen Säure" zu Stickstoff oxydiert. Als Reduktionsprodukt erscheint nach NAST Imido-disulfonat, das im stark alkalischen Medium in Sulfat und Sulfaminat übergehen soll:



Der Zusammenhang mit dieser Untersuchung von NAST liegt zunächst im Teilvorgang (b):



An Stelle des freien H_2NOH tritt bei uns $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$:

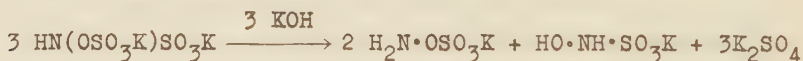


doch haben wir niemals Auftreten von $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, auch nicht unter milden Bedingungen beobachtet.

Wenn wir die von NAST aufgestellte Gesamtreaktion zunächst als richtig annehmen, so müssen doch gegen die formulierten Einzelvorgänge Bedenken geäußert werden. Im Vergleich zu den von uns untersuchten Vorgängen mit $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$, die bei Raumtemperatur in Gegenwart von etwa 1.5n Lauge ablaufen, vollzieht sich die alkalische Verseifung von $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ nach NAST in der Siedehitze mit 50 proz. KOH

innerhalb 6 h. Es ist kaum anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen das schon bei Raumtemperatur alkali-empfindliche freie (nach (a) entstehende) H_2NOH keinen Zerfall in NH_3 und N_2 erleidet. Nach NAST würde es (Teilvorgang b) nur reduzierend auf $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ einwirken und dies in Imido-disulfonat, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ überführen. Dies sollte dann (Vorgang c) durch die heiße Lauge zu Sulfaminat, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ und Sulfat abgebaut werden. Für diesen Vorgang gibt NAST keinen experimentellen Beleg; unsere eigenen Versuche aber zeigten, daß $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ auch bei 6 stdg. Kochen mit 50 proz. KOH kein leicht nachweisbares Sulfat liefert. Auch nach allen in der Literatur niedergelegten Erfahrungen tritt nur in saurem Medium Hydrolyse des Imido-disulfonats zu Amido-sulfonat ein.

Zur Erklärung der stark alkalischen Hydrolyse von $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ müßte sie von neuem geprüft und vor allem auch die Wechselwirkung der anderen Hydroxylamin-sulfonate in den Kreis der Untersuchung einbezogen werden. Vielleicht könnte unter extremen Bedingungen beim $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ eine Disproportionierung



hinsichtlich der Sulfogruppen sehr langsam erfolgen, der sich dann rasch die von uns bereits geprüfte Reaktion zwischen den isomeren Mono-sulfonaten anschließt.

V e r s u c h s t e i l

=====

Darstellung von Ausgangsstoffen

Hydroxylamin-O-sulfosäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$

In einem Liter-Dreihalskolben werden 200 g (1.22 mol) $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 200 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Unter mechanischem Rühren läßt man im Verlauf von 90 min 245 ml 60 proz. Oleum (3.66 mol SO_3) zutropfen; dabei erwärmt sich das Gemisch auf etwa 70° . Ist sämtliches Oleum zugegeben, erhitzt man im Ölbad 10 min auf $100 - 110^\circ$ und läßt dann langsam erkalten. Die abgeschiedene Hydroxylamin-O-sulfosäure wird auf einer G 3 - Fritte gesammelt und durch scharfes Absaugen von Schwefelsäure weitgehend befreit. Anschließend trägt man das Rohprodukt unter kräftigem Rühren in etwa 600 ml Äther ein, den man auf -10° vorgekühlt hat, saugt ab und wäscht mit 200 ml kaltem Äther nach. Diese Reinigung wiederholt man und trocknet dann über P_2O_5 im Vakuum. Ausbeute: 230 - 238 g noch sulfathaltige 90 - 95 proz. $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$.

Zur Gewinnung eines vollkommen reinen Präparats kann nach MEUWSEN und TISCHER (5) wie folgt verfahren werden:

230 g Rohprodukt werden in etwa 260 ml kaltem Wasser gelöst, filtriert und unter heftigem, mechanischem Rühren tropfenweise mit 1.3 l Eisessig versetzt; dabei kühlt man zweckmäßig mit Eis. Ist alle Essigsäure zugesetzt, saugt

man ab, wäscht mit Eisessig, dann Äther und trocknet über P_2O_5 im Vakuum.- Es gelingt so, je nach Reinheit des Rohproduktes, 161 - 175 g sulfatfreie, etwa 99 proz. $H_2N \cdot OSO_3H$ zu gewinnen; dies entspricht 70 - 76 % an eingesetztem Rohprodukt oder 60 % Ausbeute bezogen auf $(NH_3OH)_2SO_4$.

In Schlifflaschen über P_2O_5 im Vakuum aufbewahrt, ist $H_2N \cdot OSO_3H$ lange Zeit haltbar.

120.1, 105.4 mb Sbst.: 21.20, 18.59 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ -
 $H_2N \cdot OSO_3H$. Gef. $H_2N \cdot OSO_3H$ 119.9, 105.1 mg
 (113.1) 1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ entspricht 5.655 mg $H_2N \cdot OSO_3H$

Beim Auflösen von $H_2N \cdot OSO_3H$ unter gelindem Erwärmen im gleichen Gewichtsteil Wasser und nachfolgender Eiskühlung konnte ein Hydrat $H_2N \cdot OSO_3H, 1\frac{1}{2} H_2O$ erhalten werden. Leider gelang es nicht, die Versuche zu wiederholen. Während das Hydrat sich bereits oberhalb 58° zersetzt, konnte dies bei der wasserfreien Verbindung erst ab 170° beobachtet werden.

277.0, 257.2 mg Sbst.: 457.6, 425.2 mg $BaSO_4$ -
 3.240 " " : 0.295 ml N_2 (20° , 736 Torr) -
 263.0, 321.1 " " : 51.9, 64.0 mg Trockenverlust -
 109.0, 103.0 " " : 15.31, 14.63 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ -

$H_2N \cdot OSO_3H, 1\frac{1}{2} H_2O$. Ber. S 22.9 N 10.0
 (140.1) Gef. " 22.7, 22.7 " 10.3
 Ber. Trockenverlust 50.7, 61.9 mg
 Gef. " 51.9, 64.0 "

Gef. $H_2N \cdot OSO_3H, 1\frac{1}{2} H_2O$ 107.2, 102.5 mg,
 wobei 1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ 7.005 mg $H_2N \cdot OSO_3H, 1\frac{1}{2} H_2O$ entspricht.
 $H_2N \cdot OSO_3H, 1\frac{1}{2} H_2O$ geht bei Raumtemperatur und 10^{-2} Torr ohne wesentliche Zersetzung in die wasserfreie Verbindung über:

108.6, 102.9, 100.0 mg entwässertes Präparat: 19.06, 18.11,
 17.66 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$.- Gef. $H_2N \cdot OSO_3H$ 107.8, 102.4, 99.9 mg.

Natrium-hydroxylamin-O-sulfonat, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$

6 g $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ werden in etwa 50 ml CH_3OH gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser und stetem Umschütteln tropfenweise mit NaOCH_3 -Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert. Das ausgefallene Salz wird rasch abgesaugt und mit Methanol, dann Äther gewaschen. Ausbeute: 6 g (84 % d.Th.).

140.8, 131.1, 161.0 mg Subst.: 20.55, 19.05, 23.50 ml 0.1n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$. Gef. $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$ 138.8, 128.7, 158.7 mg
(135.1) 1 ml 0.1n $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ entspricht 6.755 mg $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$

Im Gegensatz zur Kalium-Verbindung, die analog dargestellt beim Trocknen mit Äther explodierte, geschah dies beim Natriumsalz nicht.

Hydroxylammonium-sulfat, $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$

wurde uns in dankenswerter Weise von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.

Kalium-imido-disulfonat, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ (21)

445 g (2 mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ werden in 1200 ml heißem Wasser gelöst, nach Abkühlung mit 85 g (1 mol) KNO_2 in 200 ml Wasser versetzt, und das erzeugte Kalium-nitridosulfonat nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Es wird mit 2n H_2SO_4 zu einem Brei angerührt, 24 h stehen gelassen, dann abgenutscht. Umkristallisieren aus etwa 1 l schwach NH_3 -haltigem Wasser und Waschen mit Methanol, dann Äther liefert reines $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Ausbeute etwa 170 g = 67 % d.Th.

Trikalium-imido-disulfonat, $\text{KN}(\text{SO}_3\text{K})_2$

50.6 g (0.2 mol) $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wurden in einer siedenden

Lösung von 14 g (0.25 mol) KOH in 50 ml Wasser gelöst, filtriert und zur Kristallisation in Eis gestellt. Waschen mit Methanol, dann Äther und Trocknen bei 110° lieferte 48 - 50 g (82 - 86 % d.Th.) der Verbindung.

Trinatrium-imido-disulfonat, $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$

wurde nach E.BERGLUND (22) durch Umsatz von 55 g (0.19 mol) $\text{KN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ in 240 ml siedendem Wasser mit 33.3 g (0.57 mol) NaCl und 15.1 g (0.38 mol) NaOH dargestellt. Das nach Einstellen in Eis auskristallisierte, noch K-haltige Rohprodukt wurde anschließend aus etwa 50 ml siedendem Wasser umkristallisiert. Zur Entfernung von Hydratwasser wurde das Salz intensiv mit Aceton verrieben, dann mit Äthanol und Äther gewaschen. Trocknen bei 110° lieferte 14 g (30 % d.Th.) $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$.

439.1, 443.1 mg Sbst.: 383.8, 389.9 mg Na_2SO_4 -

242.5 " " : 466.9 mg BaSO_4 -

$\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$. Ber. Na 28.4 S 26.4

(243.1) Gef. " 28.3, 28.5 " 26.4

Ammonium-sulfaminat, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{NH}_4$

wurde durch Neutralisation von 48.5 g (0.5 mol) reiner $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ in 100 ml Wasser mit konz. NH_3 und anschließender Fällung mit Äthanol/Äther-Gemisch (Vol.-Verh. 2 : 1) in 95 % Ausbeute erhalten.

Ammonium-imido-disulfonat, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$

wurde nach BAUMGARTEN (23) durch Erhitzen von 9.7 g (0.1 mol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ und 11.4 g (0.1 mol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{NH}_4$ bei $145 - 150^{\circ}$ dargestellt. Das sulfathaltige und nach Auflösen

in Wasser stark sauer reagierende Rohprodukt wurde in 150 ml CH_3OH suspendiert, gegen Methylrot mit einigen Tropfen konz. NH_3 neutralisiert und in der Siedehitze bis zur nahezu vollständigen Lösung mit Wasser versetzt, filtriert und einige Stunden bei -10° gekühlt. Nach Absaugen wird mit Äthanol, dann Äther gewaschen.

Ausbeute: 12 - 13.2 g = 57 - 63 % d.Th.

Der Ammonium-Stickstoff wurde wie üblich durch Destillation bestimmt:

344.3, 253.5, 403.8 mg Sbst.: 32.6, 24.0, 38.2 ml 0.1n HCl -
 $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ Ber. N 13.3 Gef. N 13.3, 13.3, 13.3
 (211.2)

Triäthylammonium-imido-disulfonat, $\text{HN}[\text{SO}_3\text{H}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$

21.1 g (0.1 mol) $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ werden mit 17 ml H_2O und 70 ml (0.5 mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ etwa 8 h bei $120 - 125^\circ$ unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Amin abgegossen und die ölige, spezifisch schwerere Salzphase mit 150 ml absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt. Die sich dabei abscheidenden Kristalle werden abgetrennt und die verbleibende Lösung im Vakuum vollkommen von Alkohol und Wasser befreit. Tritt beim Erkalten keine Kristallisation ein, so kann sie durch Verreiben des öligen Rückstands mit trockenem Aceton bewirkt werden. Man saugt scharf ab, wäscht mit kaltem Aceton nach und trocknet über P_2O_5 im Vakuum. Ausbeute: 27 g (71 % d.Th.)

7 g des nur schwach sulfathaltigen Rohproduktes lieferten aus etwa 110 ml siedendem Aceton umkristallisiert 4.8 g reines $\text{HN}[\text{SO}_3\text{H}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$:

4.678 mg Sbst.: 6.555 mg CO_2 , 3.695 mg H_2O -
 220.1, 218.3, 226.9 " " : 273.8, 272.0, 282.4 mg BaSO_4 -
 264.8, 263.2, 259.4 " " : 13.75, 13.78, 13.60 ml 0.1n HCl-

$C_{12}H_{33}N_3O_6S_2$. Ber. C 38.0 H 8.8 S 16.9
 (379.5) Gef. " 38.2 " 8.8 " 17.1, 17.1, 17.1
 Ber. Ammonium-N 7.4
 Gef. " 7.3, 7.3, 7.3

Kalium-methylimido-disulfonat, $H_3C \cdot N(SO_3K)_2$

wurde nach TRAUBE und WOLFF (24) durch Methylierung von $KN(SO_3K)_2$ mit $(CH_3)_2SO_4$ in 83 - 87 proz. Ausbeute erhalten.

Kalium-methylsulfaminat, $H_3C \cdot NH \cdot SO_3K$

Nach TRAUBE und WOLFF (24) wurden 26.7 g (0.1 mol) $H_3C \cdot N(SO_3K)_2$ in 70 ml Wasser gelöst, mit H_2SO_4 schwach angesäuert und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Das abgespaltene Sulfat wurde bei Siedehitze durch Zusatz einer Suspension von 47.4 g (0.15 mol) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in 100 ml Wasser gefällt, $BaSO_4$ abzentrifugiert und überschüssiges Ba^{2+} mit CO_2 gefällt. Das nach Einengen des Filtrats auf dem Wasserbad erhaltene rohe, besonders mit K_2CO_3 verunreinigte, Methylsulfaminat wurde aus 150 ml 90 proz. CH_3OH umkristallisiert. Ausbeute: 7.7 g (52 % d.Th.)

184.8, 162.2 mg Subst.: 286.1, 251.5 mg $BaSO_4$ -
 368.9 " " : 216.0 mg K_2SO_4 -
 3.482 " " : 0.294 ml N_2 (22°, 743 Torr) -

$H_3C \cdot NH \cdot SO_3K$. Ber. S 21.5 K 26.2 N 9.4
 (149.2) Gef. " 21.3, 21.3 " 26.3 " 9.6

Kalium-äthylsulfaminat, $C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_3K$

Nach einer Vorschrift von BAUMGARTEN (25) zur Darstellung von $(H_3C \cdot NH \cdot SO_3)_2Ba$ wurden 55 g 33 proz. $C_2H_5NH_2$ -Lösung (0.4 mol) mit 55 ml Wasser verdünnt und nach Zugabe

von 31.8 g (0.2 mol) $C_5H_5N \cdot SO_3$ unter Eiskühlung 1 h gerührt. Dann wurden 16.8 g (0.3 mol) KOH in 30 ml Wasser zugefügt; Beim Einengen im Vakuum schied sich der größte Teil des entstandenen K_2SO_4 ab und wurde abfiltriert. Der mit 50 ml C_2H_5OH aufgeschlammte Eindampfrückstand wurde abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute an nur schwach sulfathaltigem Äthylsulfaminat: 18 g (55 % d.Th., bezogen auf $C_5H_5N \cdot SO_3$).

Zur Analyse wurden 2.8 g Rohprodukt aus 50 ml siedendem 95 proz. CH_3OH umkristallisiert; 1.7 g reines Äthylsulfaminat wurden erhalten.

228.1, 196.0 mg Sbst.:	329.4, 284.0 mg $BaSO_4$ -
205.3, 265.3 " "	: 108.7, 140.6 mg K_2SO_4 -
3.421 " "	: 0.255 ml N_2 (20°, 743 Torr) -
$C_2H_5 \cdot NH \cdot SO_3K$.	Ber. S 19.6 K 24.0 N 8.6
(163.2)	Gef. " 19.8, 19.9 " 23.8 " 8.5

Natrium-butylsulfaminat, $C_4H_9 \cdot NH \cdot SO_3Na$

wurde analog den Aryl-sulfaminaten aus Amin und $ClSO_3H$ gewonnen.- 73.1 g (1 mol) $C_4H_9NH_2$ wurden in 200 ml Petroläther gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz tropfenweise mit 38.8 g (0.33 mol) $ClSO_3H$ versetzt. Die Mischung wurde anschließend zu 33.2 g (0.83 mol) NaOH in 300 ml Wasser gegeben, der Petroläther abgetrennt und die wässrige Phase nach Ausschütteln mit 100 ml Äther auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde auf Ton im Vakuum über P_2O_5 gut getrocknet und dann etwa 6 - 7 h mit absol. CH_3OH extrahiert. Ausbeute an etwas Cl^- -haltigem Butylsulfaminat 26.8 g (46 % d.Th.)

Zur Analyse wurden 10 g Rohprodukt aus 140 ml siedendem 96 proz. Äthanol umkristallisiert und 6.5 g reines $C_4H_9 \cdot NH \cdot SO_3Na$ erhalten.

196.3, 192.0 mg Sbst.: 263.8, 258.4 mg BaSO₄ -
 279.7 " " : 112.7 mg Na₂SO₄ -
 4.251 " " : 0.303 ml N₂ (19°, 742 Torr) -
 C₄H₉·NH·SO₃Na. Ber. S 18.3 Na 13.1 N 8.0
 (175.2) Gef. " 18.5, 18.5 " 13.0 " 8.1

Pyridin-sulfosäure, C₅H₅N·SO₃

wurde nach BAUMGARTEN (26) unter Berücksichtigung einer von MEUWSEN und TISCHER (5) gegebenen Abänderung aus Pyridin und Chlorsulfonsäure-äthylester in CCl₄ mit 97 proz. Ausbeute dargestellt.

Phenyl- u. p-Tolyl-sulfaminat, C₆H₅·NH·SO₃Na, H₃C·C₆H₄·NH·SO₃Na

Beide Verbindungen wurden nach AUDRIETH und SVEDA (19) aus Anilin bzw. p-Toluidin und ClSO₃H mit 34 bzw. 30 proz. Ausbeute erhalten.

101.8 mg Sbst.: 36.7 mg Na₂SO₄ -
 5.879 " " : 0.360 ml N₂ (22°, 740 Torr) -

C₆H₅·NH·SO₃Na. Ber. Na 11.8 N 7.2
 (195.2) Gef. " 11.7 " 6.9

198.3, 199.2 mg Sbst.: 216.9, 219.1 mg BaSO₄ -
 196.6 " " : 67.6 mg Na₂SO₄ -

H₃C·C₆H₄·NH·SO₃Na. Ber. S 15.3 Na 11.0
 (209.2) Gef. " 15.0, 15.1 " 11.1

Natrium-α-naphthyl-sulfaminat, C₁₀H₇·NH·SO₃Na

Eine Auflösung von 143 g (1 mol) α-Naphthylamin in 1 l CCl₄ wurde in einer Kältemischung tropfenweise unter Rühren mit 38.8 g (0.33 mol) ClSO₃H versetzt. Die ausge-

fallenen Naphthyl-ammoniumsalze wurden abgesaugt und unter Erwärmen im Wasserbad mit einer Lösung von 33.2 g (0.83 mol) NaOH in 0.5 l Wasser zersetzt. Vom abgeschiedenen, flüssigen α -Naphthylamin wurde anschließend mittels Faltenfilter getrennt, das Filtrat mit 150 - 200 ml Äther ausgeschüttelt und die wässrige Phase auf dem Wasserbad eingedampft. Die dabei anfallenden Kristallfraktionen wurden aus 70 proz. CH_3OH umkristallisiert. Ausbeute an reinem α -Naphthyl-sulfaminat etwa 10 g (12 % d.Th.)

200.0, 213.8 mg Sbst.: 193.0, 206.4 mg BaSO_4 -
 259.4 " " : 76.2 mg Na_2SO_4 -
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. S 13.1 Na 9.4
 (245.2) Gef. " 13.3, 13.3 " 9.5

Kalium-acetyl-sulfaminat, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$

wurde nach BAUMGARTEN und MARGGRAFF (27) durch Erhitzen von Acetamid mit Pyridin-sulfosäure auf 100° mit 56 proz. Ausbeute gewonnen.

213.8, 240.0 mg Sbst.: 256.2, 289.6 mg BaSO_4 -
 255.4 " " : 115.0 mg K_2SO_4 -
 $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ber. S 16.4 K 20.0
 (195.2) Gef. " 16.5, 16.6 " 20.2

Diphenyl-sulfamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

wurde nach WOHL und KOCH (28) aus SO_2Cl_2 und Anilin dargestellt.- In Abänderung ihrer Vorschrift wurde bei -40 bis -50° 112 g (1.2 mol) trockenes Anilin mit 300 ml absol. Äther vermischt und unter kräftigem Rühren 27 g (0.2 mol) frisch destilliertes SO_2Cl_2 in 50 ml trockenem Petroläther zugetropft.- Nach Stehen über Nacht wurde zur $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ -Entfernung zweimal mit je 150 ml verd. HCl ausgeschüttelt

und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde in 200 ml 1n NaOH zum Sieden erhitzt und die Lösung nach Erkalten mit 200 ml CCl_4 (zur Entfernung von Azobenzol) extrahiert. Die wässrige Phase wurde dann unter Rühren tropfenweise mit 2n HCl bis zur sauren Reaktion versetzt, das Diphenyl-sulfamid abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.- Das Rohprodukt wurde unter gelindem Erwärmen in 200 ml CHCl_3 gelöst, filtriert, und durch tropfenweisen Zusatz von etwa 300 ml Petroläther unter kräftigem Rühren praktisch farbloses $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH})_2\text{SO}_2$ gefällt. Ausbeute: 30 g (60 % d.Th.) Smp. $111 - 112^\circ$ (28).

Kalium-hydroxylamin-disulfonat, $\text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung des Disulfonats bedienten wir uns einer von TRAUBE (29) angegebenen, auf RASCHIG (30) zurückgehenden Vorschrift. Ausbeute: 70 % bezogen auf Hydrogensulfit.

415.6 mg SbSt.: 237.7 mg K_2SO_4 -

$\text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. K 25.6 Gef. K 25.7
(305.4)

Kalium-hydroxylamin-monosulfonat, $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ (8)

191 g (0.63 mol) $\text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 760 ml mit verd. H_2SO_4 schwach angesäuertem Wasser suspendiert und bis zur Lösung durch Eintauchen in ein Wasserbad gelinde erwärmt (31). Nach 24 h Stehen bei Raumtemperatur wurde mit 50 proz. KOH gegen Phenolphthalein neutralisiert und anschließend im Vakuum die Hauptmenge Wasser verdunstet. Die dabei anfallenden Kristalle bestanden vornehmlich aus K_2SO_4 . Zusatz von 350 ml Methanol zum (etwa 200 - 250 ml) Eindampfrückstand schied praktisch alles Sulfat und Monosulfonat ab. Das Salzgemisch wurde mit siedend heißer

Wasser-Methanol-Mischung (1 : 1) extrahiert und die Lösung zur Kristallisation gebracht. Nach Waschen mit absol. Methanol und Äther wurde im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute an sulfatfreiem Monosulfonat: 52 g (55 % d.Th.)

121.4, 104.0, 122.4 mg Sbst.: 15.40, 13.30, 15.73 ml 0.1n Jod -

$HO \cdot NH \cdot SO_3K$. Gef. $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ 116.4, 100.5, 118.9 mg
(151.2) 1 ml 0.1n Jod entspricht 7.56 mg $HO \cdot NH \cdot SO_3K$

Kalium-O-äthylhydroxylamin-disulfonat, $C_2H_5O \cdot N(SO_3K)_2$

wurde nach TRAUBE und Mitarbeiter (29) aus $HO \cdot N(SO_3K)_2 \cdot 2 H_2O$ durch Äthylierung mit $(C_2H_5)_2SO_4$ im alkalischen Medium mit 85 % Ausbeute dargestellt.

Kalium-O-äthylhydroxylamin-monosulfonat, $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$

wurde aus dem entsprechenden Disulfonat gewonnen: 40 g (0.13 mol) $C_2H_5O \cdot N(SO_3K)_2$ wurden in 100 ml Wasser gelöst, mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 eben angesäuert und die Lösung einmal kräftig aufgekocht. Nach Neutralisation mit 30 proz. KOH gegen Phenolphthalein und Filtration bereits abgeschiedenen Sulfats wurden in der Kälte -in Abweichung der von TRAUBE (29) und Mitarbeiterinnen gegebenen Vorschrift- 100 ml Methanol zur Abscheidung restlichen Sulfats zugesetzt. Nach Einengen im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation wurden nochmals 100 ml Äthanol und etwa 20 ml Äther zugegeben. Das durch anschließendes Kühlen mit Eis/Kochsalz praktisch völlig abgeschiedene Monosulfonat wurde abgesaugt, mit absol. C_2H_5OH und Äther gewaschen und im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet. Ausbeute an schwach sulfathaltigem Rohprodukt: 16 g (66 % d.Th.) $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$ läßt sich gut aus siedendem 75 proz. Äthanol umkristallisieren.

197.6, 199.1 mg Sbst.: 262.1, 262.2 mg BaSO₄ -
 179.0, 300.7 " " : 86.0, 145.4 " K₂SO₄ -
 2.464 " " : 0.174 ml N₂ (20°⁰, 736 Torr) -
 C₂H₅O·NH·SO₃K. Ber. S 17.9 K 21.8 N 7.8
 (179.2) Gef. " 18.2, 18.1 " 21.6, 21.7 " 8.0.

Kalium-hydroxylamin-iso-disulfonat, HN(OSO₃K)SO₃K

konnte nach RASCHIG (32) durch Umsetzung von HO·N(SO₃Na)₂ mit PbO₂ in Gegenwart von HSO₃Na und anschließender Hydrolyse des nach KCl-Zusatz erhaltenen Trisulfonats KO₃S·O·N(SO₃K)₂·1½H₂O mit 55 proz. Ausbeute -bezogen auf Hydrogensulfit- gewonnen werden.

Sulfamid, O₂S(NH₂)₂

wurde nach OERTEL (33) durch Umsatz von SO₂Cl₂ mit flüssigem NH₃ in CH₂Cl₂ mit 45 proz. Ausbeute gewonnen.

Tri-Ammonium-sulfimid, (NH₄NSO₂)₃

wurde nach JOSEPH (34) durch trockenes Erhitzen von O₂S(NH₂)₂ auf 200° erhalten. Ausbeute: 90 %.

Tri-Kalium-sulfimid, (KNSO₂)₃

21.5 g (74.6 mmol) (NH₄NSO₂)₃ und 25.1 g (447 mmol) KOH wurden in 350 ml Wasser gelöst. Unter Durchleiten von N₂ wurde so lange (etwa 40 min) im Sieden gehalten, bis kein NH₃ im Gasraum mehr nachweisbar war. Nach Abkühlen auf 0° wurde (KNSO₂)₃ abgesaugt, mit wenig Wasser, Methanol und Äther gewaschen. Ausbeute: 21.8 g (83 % d.Th.)

Tetrahydro-schwefelstickstoff, (SNH)₄

wurde nach MEUWSEN (35) durch Hydrierung von Schwefelstickstoff in Benzol mit einer wässrig-methanolischen Lösung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 52 proz. Ausbeute erhalten.

Der benötigte Schwefelstickstoff, $(\text{SN})_4$ wurde im Rahmen des präparativen Praktikums nach SCHLOSSNAGEL (36) hergestellt.

Analysenmethoden

Sämtliche C-H-Analysen, sowie Mikrobestimmungen von N₂ nach DUMAS wurden im hiesigen Institut für organische Chemie von Fräulein Pohnert angefertigt.

Zur Schwefel-Bestimmung in Imido-disulfonaten, Sulfaminaten, Arylhydrazin-sulfonaten und Hydroxylamin-sulfonaten wurden die Einwaagen in etwa 250 ml Wasser und 20 ml verd. HCl gelöst, nach Zusatz von 1 g NaNO_2 1 h im Sieden gehalten und noch heiß unter vorsichtigem Umrühren 0.1m BaCl_2 zugetropft. Das BaSO_4 wurde im A1-Filtertiegel gesammelt, mit heißem Wasser -bei Analyse der Aryl-sulfamate und -hydrazin-sulfonate anschließend mit Äthanol, Benzol, dann Äther- gewaschen und 15 min bei 800° geglüht.

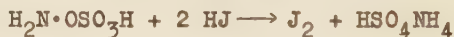
Natrium und Kalium wurden immer nach Abrauchen der Substanzen mit konz. Schwefelsäure als Na_2SO_4 oder K_2SO_4 zur Auswaage gebracht.

Stickstoff in Ammoniumsalzen und im Schwefelstickstoff wurde nach Einwirkung von 30 proz. NaOH als Ammoniak oder Amin in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf in über-

schüssige 0.1n HCl destilliert, dann mit 0.1n NaOH zurücktitriert.

Gehaltsbestimmung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$

Man gibt 100 - 150 mg $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ zur Lösung von etwa 3 g KJ in 80 ml Eiswasser und säuert mit 40 ml eiskalter 2n H_2SO_4 an. Dann füllt man den Titrierkolben mit CO_2 , verkorkt gut und läßt 1 h in Eis unter Ausschluß von Licht stehen. Anschließend wird das nach



freigemachte Jod mit 0.1n Thiosulfat titriert. 1 ml davon entspricht 5.655 mg $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$.

Bei der Titration des Natrium-salzes ist darauf zu achten, daß die Probe zur schon mit H_2SO_4 versetzten KJ-Lösung gegeben wird, da sonst leicht Zersetzung unter N_2 -Entwicklung einsetzt.

Zur Untersuchung der Reduktionswirkung wurden die Einwaagen von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in der Kälte zu Mischungen von 50 ml 0.1n $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und 12 ml HCl (1:1) gegeben. Nach sorgfältigem Umschütteln wurde mit 2 g KJ und einer Spatelspitze HCO_3Na versetzt und ausgeschiedenes Jod mit 0.1n Thiosulfat titriert.

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ Einwaage mg (mmol)	0.1n $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Verbrauch ml (mmol)	Molverhältnis $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
232.5 (2.056)	40.25 (0.671)	3.06
245.9 (2.174)	42.50 (0.708)	3.07
154.9 (1.370)	26.40 (0.440)	3.11
78.7 (0.696)	13.35 (0.223)	3.13
153.9 (1.361)	26.05 (0.434)	3.13
269.3 (2.381)	45.77 (0.763)	3.12

Daß bei der Reaktion zwischen $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ neben N_2 auch NO entsteht, zeigt die Braunfärbung des über der Flüssigkeit befindlichen Gasraumes beim Einleiten von reinem Sauerstoff.

Bestimmung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{SO}_3\text{Na}$ (37)

Man löst etwa 100 mg iso-Disulfonat zusammen mit einer Spatelspitze KBr in 40 ml HCl (1:1) und erhitzt einige Minuten zum Sieden. Nach dem Erkalten wird mit 0.1n BrO_3^- gegen Methylrot als Indikator titriert. Nach



entspricht 1 ml 0.1n BrO_3^- 0.7004 mg Hydrazin-N.

Zur Ermittlung des N-Gehaltes im asymmetrischen Naphthylhydrazin-sulfonat werden davon etwa 80 mg in 40 ml HCl (1:1) zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Man gibt einen Tropfen 0.1 proz. Methylorange-Lösung zu und titriert mit 0.1n BrO_3^- . Nach Zusatz der ersten Tropfen tritt bereits ein Farbumschlag von rot nach orange ein. Vor Erreichen des Äquivalenzpunktes setzt man zweckmäßig noch einen weiteren Tropfen Indikatorlösung zu und titriert langsam bis zum deutlichen Farbumschlag nach gelb. Solange noch wenig Naphthyl-sulfaminat vorhanden ist, kann der Endpunkt wegen Rotbraunfärbung des Kolbeninhalts nicht erkannt werden. Auch hier entspricht 1 ml 0.1n BrO_3^- 0.7004 mg N.

Titration organisch substituierter Hydrazine mit JO_3K

Zur Bestimmung des erzeugten Hydrazin-Stickstoffs bei Umsetzungen von Alkyl-sulfaminaten mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$, beim asymmetr. Phenyl- und Tolyldiazin-sulfonat und Bernstein-

säure-mono-benzalhydrazid bedienen wir uns der von JAMIESON (38) angegebenen Jodatmethode:



deren Brauchbarkeit bei Titration organisch substituierter Hydrazine in neuerer Zeit u.a. von AUDRIETH und DIAMOND (39) bestätigt worden ist.

Zur Kontrolle dieser N-Bestimmung diene reines Phenylhydrazoniumchlorid (E.Merck, Darmstadt): Etwa 80 mg wurden unter Erwärmen in 20 ml HCl (1:1) gelöst, nach dem Erkalten mit 4 ml Chloroform versetzt und mit m/40 JO_3^- bis zur Entfärbung der CHCl_3 -Phase titriert. Gegen Ende der Bestimmung wurde der mit Schliffstopfen verschlossene Kolben kräftig geschüttelt.- 1 ml m/40 JO_3^- entspricht 0.7004 mg Hydrazin-N.

74.2, 73.9, 80.6, 87.9, 66.7 mg Sbst.:

20.5, 20.4, 22.2, 24.25, 18.6 ml m/40 JO_3^- -

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$.
(144.6)

Ber. N 19.4

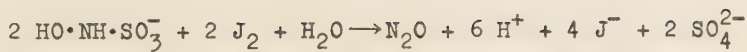
Gef. " 19.4, 19.3, 19.3, 19.3, 19.5

Phenyl- und Tolyldiazin-sulfonat wurden vor der Bestimmung mit 20 - 40 ml HCl (1:1) etwa 5 min, Bernsteinsäure-mono-benzalhydrazid 10 min zum Kochen erhitzt.

Gehaltsbestimmung von $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$

Nach RASCHIG (31) wurden etwa 120 - 150 mg Einwaage in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von 2 - 3 g Natriumacetat mit 50 ml 0.1n Jod versetzt. Überschüssiges Jod wurde mit Thiosulfat zurücktitriert. Anschließend konnte die freie Essigsäure mit 0.1n NaOH gegen Phenolphthalein als Indikator bestimmt werden; dabei muß Laugenverbrauch zu Jodverbrauch

gemäß



gleich 1.5 sein.- 1 ml 0.1n Jod entspricht 7.56 mg $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$.

HO·NH·SO ₃ K Einwaage mg	Verbrauchte		ml OH ⁻ / Jod	HO·NH·SO ₃ K gefunden mg
	0.1n Jod	0.1n OH ⁻ ml		
148.4	19.35	28.8	1.49	146.3
155.2	20.18	30.2	1.50	152.6
118.6	15.25	22.6	1.48	115.3

Einwirkung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ auf Imido-disulfonate
in Gegenwart tertiärer Amine

Für die Versuche wurden wässrige Lösungen von $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ mit entsprechenden Mengen der tertiären Amine vermischt und bei 18° $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ -Lösung zugetropft. Zeigte KJ-Stärke-Papier, das mit verd. H_2SO_4 getränkt worden war, beim Tüpfeln mit der Reaktionslösung keine Blaufärbung mehr, so wurde das Gemisch mit konz. HCl auf einen HCl -Gehalt von etwa 20 % gebracht, 5 min gekocht und zur N_2H_4 -Bestimmung mit 0.1n BrO_3^- titriert. In nachstehender Tabelle sind die angestellten Versuche zusammengestellt:

Nr.	$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ g (mmol)	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ g (mmol)	Amin g (mmol)	H_2O ml	Zeit h	N_2H_4 mg (mmol)
<u>$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ als 33 proz. Lsg.</u>						
1	6.3 (25)	2.8 (25)	10.7 (60)	80	3/4	23 (0.72)
2	6.3	2.8	10.7	80	3/4	24 (0.75)
3	12.7 (50)	5.7 (50)	21.4 (119)	200	1	18 (0.56)
<u>$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$</u>						
4	12.7 (50)	5.7 (50)	11.0 (109)	200	5	159 (5.0)
5	12.7	5.7	10.7 (106)	200	6	171 (5.3)
6	6.3 (25)	2.8 (25)	5.5 (54)	100	5	85 (2.7)
<u>$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$</u>						
7	6.3 (25)	2.8 (25)	4.1 (52)	160	36	3.6 (0.11)
8	6.3	2.8	4.1	160	36	5.2 (0.16)

Bei Durchführung von Versuch 5, wo zur N_2H_4 -Bestimmung nur 5 ml-Proben entnommen worden waren, hatten sich nach 2 Tagen 7.8 g sulfatfreies $HN(SO_3K)_2$ abgeschieden. Nach seiner Entfernung gelang es durch Fällung mit CH_3OH noch 2.8 g eines ebenfalls sulfatfreien, aber nach Erhitzen mit verd. HCl stark reduzierenden Salzgemisches zu erhalten, aus dem durch Umkristallisieren aus heißer 1n KOH etwa 200 mg $H_2N \cdot N(SO_3K)_2$ isoliert wurden.

98.2 mg Subst.: 14.3 ml 0.1n BrO_3^- -

$H_2N \cdot N(SO_3K)_2$. Ber. N 10.4 Gef. N 10.2

Auch bei Ansätzen von $HN[SO_3H, N(C_2H_5)_3]_2$ mit $H_2N \cdot OSO_3H$ und $N(C_2H_5)_3$ waren die gebildeten N_2H_4 -Mengen klein. Eine geringe Steigerung wurde mit $H_2N \cdot OSO_3Na$ an Stelle der freien Säure erreicht.- Versuchstemperatur 18 - 20°.

$HN[SO_3H, N(C_2H_5)_3]_2$ g (mmol)	$H_2N \cdot OSO_3H$	$N(C_2H_5)_3$	H_2O ml	Zeit h	N_2H_4 mg (mmol)
3.8 (10)	1.1 (10)	2.14 (21)	25	8.5	10 (0.31)
3.8	1.1	2.14	25	8.2	11 (0.34)
3.8	1.1	2.14	25	9	9 (0.28)
<u>$H_2N \cdot OSO_3Na$</u>					
3.8 (10)	1.4 (10)	1.02 (10)	20	48	29 (0.91)
3.8	1.4	1.02	20	48	26 (0.81)

Amidierung von $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$

Lösungen von 6.1 g (25 mmol) $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ und 1.2 g (30 mmol) NaOH in 20 ml Wasser wurden mit 2.8 g (25 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 5 ml Wasser bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde nach Zugabe von 4.9 g (50 mmol) Kaliumacetat und 1.4 g (25 mmol) KOH in 20 ml H_2O etwa 1 h bei -8° gekühlt. Das schwerlösliche $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wurde abgetrennt und zur Gehaltsbestimmung nach Hydrolyse mit heißer HCl (1:1) mit BrO_3^- titriert.

Bei einer zwischen 60 - 97 % schwankenden Reinheit des Rohprodukts wurden Ausbeuten an reinem $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ von 36 - 46 % ermittelt.

Umsetzung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ mit N-substituierten Sulfaminaten

Alkylsulfamate

$\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ und $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ wurden im wässrig-alkalischen Medium mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur und in der Siedehitze umgesetzt. Nach beendetem Zerfall der Hydroxylamin-O-sulfosäure wurden die Mischungen durch heiße HCl (1:1) hydrolysiert, dann mit $m/40 \text{ JO}_3^-$ das entstandene Hydrazin titriert.

$\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Me}$	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ g (mmol)	MeOH	H_2O ml	Temp. $^\circ\text{C}$	N_2H_4 bzw. RN_2H_3 mmol
<u>$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$</u>		<u>KOH</u>			
3.0 (20)	2.3 (20)	2.6 (46)	30	20	0.91
3.0	2.3	2.6	30	Siedetemp.	1.81
3.7 (25)	2.8 (25)	3.0 (54)	30	$80-85^\circ$	1.65

$\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ g (mmol)	MeOH	H_2O ml	Temp. °C	N_2H_4 bzw. RNH_2 mmol
<u>$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$</u>		<u>KOH</u>			
3.3 (20)	2.3 (20)	2.6 (46)	30	20	0.75
3.3	2.3	2.6	30	Siedetemp.	1.40
3.3	2.3	2.6	30	"	1.16
<u>$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$</u>		<u>NaOH</u>			
1.8 (10)	1.1 (10)	0.9 (23)	20	20	0.16
4.4 (25)	2.8 (25)	2.2 (55)	40	20	0.59
3.5 (20)	2.3 (20)	1.8 (45)	30	Siedetemp.	1.09
4.4 (25)	2.8 (25)	2.2 (55)	30	"	1.50

Arylsulfamate

Aryl-sulfamate, besonders $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ und $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, lassen sich -im Gegensatz zu Alkyl-sulfamaten- in guter Ausbeute mit $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ in asymmetr. substituierte Aryl-hydrazin-sulfonate überführen, wenn man in 70 proz. CH_3OH als Lösungsmittel und mit einem Molverhältnis 1 $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$: 2 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ arbeitet.

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}$

Die Lösungen von 4.9 g (25 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ in 80 ml 70 proz. CH_3OH und 5.88 g (109 mmol) NaOCH_3 in 20 ml absol. CH_3OH werden vermischt und in einem mit Rückfluß-

Kühler versehenen Dreihalskolben zum Sieden erhitzt. Unter kräftigem Rühren hält man die Mischung nach tropfenweisem Zusatz von 5.7 g (50 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 30 ml 70 proz. CH_3OH weitere 1.5 h in gelindem Sieden. Dann wird noch heiß das ausgeschiedene Na_2SO_4 abgesaugt und das Filtrat 3 h auf -15° gekühlt. Es gelingt so, etwa 2.8 g (53 % d.Th.) an reinem, farblosem $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}$ zu isolieren, das mit Äthanol und Äther gewaschen, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet werden kann.

101.7, 95.0 mg Sbst.: 19.2, 18.0 ml m/40 JO_3^- -

233.5, 221.0 " " : 258.5, 244.7 mg BaSO_4 -

192.9 " " : 64.5 mg Na_2SO_4 -

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}$.	Ber. N 13.3	S 15.3	Na 10.9
(210.2)	Gef. " 13.2, 13.3	" 15.2, 15.2	" 10.8

Durch Einengen des Filtrats dieser ersten Fraktion auf etwa 30 ml und Kühlen über Nacht bei -15° gelingt es, weitere 0.5 g eines etwa 90 - 95 proz. Phenylhydrazin-sulfonats zu gewinnen.

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$

Zur Mischung von 5.2 g (25 mmol) $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ in 100 ml 70 proz. CH_3OH und 5.88 g (109 mmol) NaOCH_3 in 20 ml absol. CH_3OH tropft man unter kräftigem Rühren in der Siedehitze die Lösung von 5.7 g (50 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 30 ml 70 proz. CH_3OH . Nach 2 h wird noch heiß von Na_2SO_4 abgesaugt und das Filtrat 3 h auf -15° gekühlt. Das in farblosen Blättchen kristallisierende Salz wird abgetrennt, mit CH_3OH , dann Äther gewaschen. Ausbeute: 3.3 - 3.5 g (59 - 63 % d.Th.)

4.8 g $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$ wurden aus 90 ml siedendem 80 proz. CH_3OH umkristallisiert und lieferten 2.6 g analysenreines Salz:

109.4, 129.2 mg Sbst.: 19.60, 23.05 ml m/40 JO_3^- -
 182.9, 207.6 " " : 190.4, 216.8 mg BaSO_4 -
 213.4 " " : 65.8 mg Na_2SO_4 -

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$. Ber.N 12.5 S 14.3 Na 10.3
 (224.2) Gef." 12.5, 12.5 " 14.3, 14.3 " 10.0

Daß Amidierungen mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ auch in absol. CH_3OH und mit Alkoholat als Basis möglich sind, konnte mit Tolylsulfaminat gezeigt werden: 5.7 g (27 mmol) $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ wurden zusammen mit 2.8 g (52 mmol) NaOCH_3 in 210 ml CH_3OH gelöst und bei etwa 55° tropfenweise unter Rühren mit 2.8 g (25 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 30 ml CH_3OH versetzt. Nach 2 h wurden 6.7 g Salzgemisch, bestehend aus Na_2SO_4 , $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ und 25 % $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, abgesaugt. Durch Kühlen des Filtrats auf -15° gelang es 0.8 g reines p-Tolyldiazinsulfonat zu isolieren. Engt man das Filtrat davon noch weiter ein, so fällt 1.6 g eines Gemisches von p-Tolyldiazinsulfaminat und -hydrazinsulfonat an; darin ist gemäß JO_3^- -Titration $\frac{1}{3}$ an Hydrazinsulfonat vorhanden. Insgesamt hatten sich also 3 g (54 % d.Th.) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$ gebildet.

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{SO}_3\text{Na}$

6.1 g (25 mmol) α -Naphthyl-sulfaminat in 200 ml 60 proz. CH_3OH wurden mit 5.7 g (50 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 25 ml 60 proz. CH_3OH und 5.88 g (109 mmol) NaOCH_3 in 20 ml absol. CH_3OH in der Siedehitze umgesetzt. Nach 1.5 h wurde heiß filtriert und über Nacht bei -15° aufbewahrt. 3.3 g Kristallisat wurden aus 100 ml siedendem 60 proz. CH_3OH in 2.0 g (31 % d.Th.) reines Hydrazinsulfonat überführt.

66.5, 74.6 mg Sbst.: 10.2, 11.5 ml 0.1n BrO_3^- -
 205.9, 217.5 " " : 184.4, 192.7 mg BaSO_4 -
 190.8 " " : 51.5 mg Na_2SO_4 -

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. N 10.8 S 12.3 Na 8.8
(260.3) Gef. n 10.7, 10.8 n 12.3, 12.2 n 8.7

Bei Umsetzung von Acetyl-sulfaminat gelang es nicht, ein Acetyl-hydrazin-sulfonat zu isolieren. Doch war die nach der Reaktion durch JO_3^- -Titration angezeigte Hydrazin-Menge beträchtlich größer als bei den Versuchen mit Alkyl-sulfaminaten.

$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ g (mmol)	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$	KOH	H_2O ml	Temp. °C	N_2H_4 mmol
9.8 (50)	5.7 (50)	6.0 (107)	70	13	10.8
2.0 (10)	1.1 (10)	1.5 (27)	25	80-85	2.4
9.8 (50)	5.7 (50)	6.0 (107)	220 ml 67% CH_3OH	40-45	13.7

Amidierung von N,N'-Diphenyl-sulfamid

Zur Lösung von 6.2 g (25 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH})_2\text{SO}_2$ und 5.6 g (100 mmol) KOH in 60 ml Wasser tropft man unter ständigem Umschwenken die Lösung von 3.0 g (26.5 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 10 ml Wasser und läßt 3 h bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird filtriert und auf etwa -5° gekühlt. Nun überschichtet man im Schütteltrichter mit 200 ml ebenfalls vorgekühltem Äther und gibt 30 ml (30 mmol) eiskalte $2\text{n H}_2\text{SO}_4$ zu, schüttelt die wässrige Phase sorgfältig aus, filtriert die Ätherschicht mittels Faltenfilter und versetzt das Filtrat unter Rühren tropfenweise mit 1.35 g (25 mmol)

NaOCH_3 in 20 ml CH_3OH . Die entstehende Fällung wird rasch abgesaugt und mit trockenem Äthanol und Äther gewaschen. Ausbeute: 4.0 - 4.6 g (56 - 65 % d.Th.)

Zur Schwefel-Bestimmung wurden Proben des Natrium-phenylsulfaminsäure-phenylhydrazids zunächst in einer Auflösung von 1.5 - 2 g NaOH in 100 ml Wasser mit einigen Tropfen Brom 1 h lang erhitzt, darauf wurde mit 1 g NaNO_2 versetzt, mit verd. HCl angesäuert und nochmals $\frac{1}{2}$ h gekocht. Nach Auffüllen auf 250 - 300 ml wurde in der Siedehitze mit 0.1m BaCl_2 gefällt.

246.4, 224.7 mg Sbst.: 197.7, 185.6 mg BaSO_4 -
 399.3, 461.0 " " : 97.9, 112.6 " Na_2SO_4 -
 2.648 " " : 0.344 ml N_2 (20° , 744 Torr) -

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{Na}}{\text{N}} \cdot \text{SO}_2 \cdot \underset{\text{NH}_2}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ber. S 11.2 Na 8.1 N 14.7
 Gef. " 11.0, 11.3 " 7.9, 7.9 " 14.8
 (285.3)

Die Substanz ist nur kurze Zeit haltbar und zersetzt sich ohne erkennbaren äußeren Anlaß plötzlich unter SO_2 -Entwicklung.

Um die Na-freie Verbindung zu gewinnen, wurden 1.5 g Na-Salz in 30 ml Wasser gelöst, filtriert und mit 2n H_2SO_4 angesäuert. Die sofort auftretende Fällung (Phenyl-sulfaminsäure-phenylhydrazid) wurde abgesaugt, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton über P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Ausbeute etwa 1 g. Die Verbindung ist jedoch noch unbeständiger als ihr Na-Salz und färbt sich bereits nach kurzem Stehen im Exsiccator unter SO_2 -Entwicklung gelb.

Einwirkung von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ auf Säure-Imide

$(\text{KNSO}_2)_3$

Bei Raumtemperatur sollten 3.5 g (10mmol) $(\text{KNSO}_2)_3$ mit 3.4 g (61 mmol) KOH und 3.4 g (30 mmol) $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ in

110 ml Wasser umgesetzt werden. Erst nach 4 Tagen war keine oxydierende Wirkung mehr gegen HJ festzustellen. Die Lösung wurde im Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt, davon abgemessene Proben mit 0.1n BrO_3^- in HCl (1:1) auf Hydrazin untersucht. Die salzsaure Reaktionslösung wurde vor der BrO_3^- -Titration zur N_2H_4 -Abspaltung aus gebildetem Hydrazid 5 min gekocht.

Im ganzen Reaktionsgemisch wurden nur 13.6 mg N_2H_4 gefunden. Analoge Versuche bei 70° mit gleichen Mengen Ausgangsstoffen lieferten 22.9 mg N_2H_4 ; bei 100° wurden 18.4 mg bzw. 23.4 mg N_2H_4 gefunden. Hierbei wurde vor der BrO_3^- -Titration 45 min mit HCl (1:1) gekocht.

Zum Vergleich wurden 3.4 g (30 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ mit 3.5 g (62 mmol) KOH in 100 ml Wasser bei Raumtemperatur und bei 100° , jedoch ohne $(\text{KNSO}_2)_3$ zersetzt. Auch dann waren 5.6 mg bzw. 11.6 mg N_2H_4 gebildet worden.

Ein bei 70° mit einem Molverhältnis 1 $(\text{KNSO}_2)_3$: 3 $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$: 3.2 KOH durchgeführter Versuch zeigte nach 15 min stark saure Reaktion.

Auch die hydrolytische Spaltung von $(\text{KNSO}_2)_3$ wurde durch 5 min langes Erhitzen mit HCl (1:1) geprüft. Anschließend wurden dann rund 50 % des im $(\text{KNSO}_2)_3$ enthaltenen Schwefels als BaSO_4 gefällt.

341.1, 355.7, 363.5 mg $(\text{KNSO}_2)_3$: 339.9, 342.0, 367.6 mg BaSO_4 -
 $(\text{KNSO}_2)_3$. Ber. S 27.4 Gef. S 13.7, 13.2, 13.9
(351.5)

Man kann also annehmen, daß auch ein-, zwei- oder gar dreifach amidiertes Trisulfimid bei saurer Hydrolyse aller Wahrscheinlichkeit nach über $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ in N_2H_5^+ -salz übergeht, das mit BrO_3^- titriert werden kann.

Phthalimid

1.47 g (10 mmol) Phthalimid wurden zusammen mit 2.24 g (40 mmol) KOH in 25 ml Wasser gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.13 g (10 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 5 ml Wasser versetzt. Nach 2 Tagen wurde mit 30 ml konz. HCl angesäuert, $\frac{1}{2}$ h zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten die unlösliche Phthalsäure abfiltriert.- Die anschließend durchgeführte Jodat-Titration ergab einen Verbrauch an $\text{m}/40 \text{ JO}_3^-$ von nur 4 bzw. 5 ml, sodaß auch Phthalimid nicht nennenswert amidiert wurde.

Succinimid

Während bei den Versuchen mit Phthalimid die Jodat-Titration nur auf sehr geringe Hydrazin-Mengen schließen ließ, wurden beim Umsatz von 0.99 g (10 mmol) Succinimid mit 1.68 g (30 mmol) KOH und 1.13 g (10 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 20 ml Wasser bei 20° nach saurer Verseifung 113 ml bzw. 109 ml $\text{m}/40 \text{ JO}_3^-$ verbraucht.

Zur Isolierung gebildeten Bernsteinsäure-Hydrazids wurden 5.0 g (50 mmol) Succinimid, 8.4 g (150 mmol) KOH und 5.7 g (50 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 90 ml Wasser bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde die alkalische Lösung mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt und unter gelindem Erwärmen kräftig geschüttelt. Nach etwa 10 min wurde mit $2\text{n H}_2\text{SO}_4$ angesäuert und nochmals heftig durchmischt. Das hiebei ausfallende Hydrazon wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.- Anschließend wurde das Rohprodukt aus siedendem absol. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 1.0 - 1.4 g (9 - 13 % d.Th.)

Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in wenigen ml verd. NaOH gelöst, mit dem doppelten Volumen

Äther ausgeschüttelt und die wässrige Phase anschließend mit 2n HCl versetzt. Das hierbei abgeschiedene Bernstein-säure-mono-benzalhydrazid wurde mit kaltem Äthanol, dann Äther gewaschen. Smp. 163° .

91.9, 107.7 mg Sbst.: 16.55, 19.70 ml m/40 JO_3^- -
4.214 " " : 9.283 mg CO_2 , 2.122 mg H_2O -

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Ber. N 12.7 C 60.0 H 5.5
(220.2) Gef. " 12.6, 12.8 " 60.1 " 5.6

Acetanilid

Zur Amidierung von Acetanilid wurden 1.35 g (10 mmol) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, 1.68 g (30 mmol) KOH und 1.13 g (10 mmol) $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ in 40 ml 50 proz. CH_3OH bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 2 Tagen wurden die Proben nach Zusatz von 30 ml konz. HCl $\frac{1}{2}$ h erhitzt und nach dem Erkalten mit m/40 JO_3^- auf Hydrazin geprüft. Dabei schwankte der m/40 Jodat-Verbrauch bei 5 Versuchen zwischen 3.5 und 4.5 ml.

Reaktion von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ mit Hydroxylamin-sulfonaten

$\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$

Bei Umsetzung von Hydroxylamin-O-sulfosäure mit $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ und KOH im Molverhältnis 1:1:3 werden in exothermer Reaktion sowohl beim Zutropfen der $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ -Lsg. zur alkalischen $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ -Lsg., als auch bei Zugabe von neutraler $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ -Lsg. zur alkalischen Lösung des O-Sulfonats sofort größere N_2 -Mengen frei. NH_3 kann mit Indikatorpapier nachgewiesen werden; bei einigen Versuchen wurde nach dem Ansäuern wenig SO_2 festgestellt.

Nach etwa 15 min ist alle Hydroxylamin-O-sulfosäure verbraucht.- Neben $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ kann $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ an seiner oxydierenden Wirkung gegenüber HJ erkannt werden, da das N-Sulfonat in saurer Lösung von Jod nicht merklich angegriffen wird. $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ war dagegen mit Fehlingscher Lösung und durch Rotfärbung von alkalischem $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (8) eindeutig nachweisbar.

Fällt man nach beendeter Reaktion sämtliches Sulfat, filtriert und säuert dann mit 2n Essigsäure bis zum Umschlag von Methylrot an, so tritt sofort eine schwache, neuerliche BaSO_4 -Fällung auf, sowie Gasentwicklung. Dies wird besonders deutlich, wenn man vorher die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt hat.

Eine $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ -freie Probe wurde mit 2n HCl angesäuert, mit überschüssigem BaCl_2 versetzt, dann vom BaSO_4 abfiltriert. Gibt man zum Filtrat einige MnO_4K -Kristalle bis zur bleibenden Rotfärbung, so tritt infolge Oxydation von $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ erneute BaSO_4 -Fällung ein. Filtriert man nochmals und gibt NaNO_2 zu, so scheidet sich wieder BaSO_4 ab. Diese zweite Fällung dürfte von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ herrühren, das auch bei mehrstündigem Stehen von saurer MnO_4^- -Lösung kaum angegriffen wird.

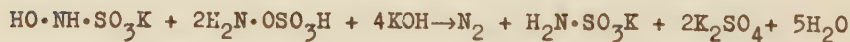
Setzt man $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und KOH im Molverhältnis 1:2:6 um, so ist erst nach 1 - 2 Tagen sämtliches O-Sulfonat verbraucht. Da aber dann auch Fehlingsche Lösung kaum noch reduziert wird, ist auch kein $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ mehr vorhanden.

In einer Reihe von quantitativen Versuchen wurde das bei Reaktion $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K} : \text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H} = 1 : 1$ bzw. $1 : 2$ entstehende Sulfat bestimmt, ferner das bei der rasch verlaufenden Umsetzung äquimolarer Mengen entstehende N_2 -Volumen gemessen.

Entsprechende Mengen wässriger Lösung von $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ wurden bei Kühlung mit Leitungswasser im 100 ml Meßkolben

zur alkalischen Lösung von $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ gegeben. Zeigte KJ-Stärke-Papier, das mit verd. H_2SO_4 getränkt worden war, beim Tüpfeln mit der Reaktionslösung keine Blaufärbung mehr, wurde zur Marke aufgefüllt. Proben dieser Lösungen wurden in der Kälte gegen Methylrot mit 2n HCl neutralisiert und mit 0.1m BaCl_2 sämtliches Sulfat bei Raumtemperatur gefällt. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1 h wurden die Niederschläge im Filtertiegel gesammelt und 15 min bei 800° geglüht. Andere Proben wurden gegen Methylrot mit 2n Essigsäure neutralisiert und dann jodometrisch auf $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ untersucht.

$\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ g (mmol)	KOH	BaSO_4	$\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ (titr.) g (mmol)
3.78 (25.0)	2.83 (25.0)	3.40 (60.6)	6.41 (27.5)	1.56 (10.3)
3.78 (25.0)	2.83 (25.0)	3.40 (60.6)	6.39 (27.4)	1.62 (10.7)
3.79 (25.1)	2.83 (25.0)	4.20 (74.9)	6.05 (25.9)	1.47 (9.7)
2.93 (19.4)	2.26 (20.0)	3.36 (60.0)	5.03 (21.5)	1.12 (7.4)
1.51 (10.0)	1.13 (10.0)	1.70 (30.3)	2.48 (10.6)	0.65 (4.3)
1.51 (10.0)	2.26 (20.0)	3.36 (60.0)	5.05 (21.6)	0.09 (0.6)
1.51 (10.0)	2.26 (20.0)	3.36 (60.0)	5.02 (21.5)	0.05 (0.3)



Setzt man die isomeren Sulfonate im Molverhältnis 1 : 1 um, so kann schon nach 15 min kaum noch $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$

durch die J^- -Reaktion erkannt werden; hingegen ist noch überschüssiges N-Sulfonat vorhanden. Arbeitet man im Mol-verhältnis 1 : 2 ($H_2N \cdot OSO_3H$), so ist diese erst nach 1 - 2 Tagen völlig verschwunden, dagegen kaum noch $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ vorhanden.

Volumetrische N_2 -Bestimmungen wurden in der Apparatur von ZEREWITINOFF zur Bestimmung aktiven Wasserstoffs vorgenommen (40). Dabei zeigte sich, daß der im LUNGE-Nitrometer über reinem Wasser aufgefangene Stickstoff völlig NH_3 -frei war, und Indikatorpapier nur direkt über der Reaktionslösung gebläut wurde, sich also sehr wenig NH_3 gebildet hatte. Anschließend wurde nicht umgesetztes $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ jodometrisch bestimmt.

$HO \cdot NH \cdot SO_3K$	$H_2N \cdot OSO_3H$	KOH	Gefunden N_2	$HO \cdot NH \cdot SO_3K$
mg (mmol)	mg (mmol)		ml ($^{\circ}C$, Torr)	mg (mmol)
604.1 (4.0)	452.8 (4.0)	672 (12.0)	44.7 (20, 740)	49.3 (1.8)
453.4 (3.0)	340.7 (3.0)	600 (10.7)	32.5 (17, 733)	36.0 (1.3)
454.5 (3.0)	339.9 (3.0)	504 (9.0)	32.8 (19, 733)	36.0 (1.3)
379.0 (2.5)	282.2 (2.5)	420 (7.5)	26.0 (21, 740)	28.6 (1.0)
302.8 (2.0)	226.8 (2.0)	336 (6.0)	20.9 (19, 740)	23.2 (0.8)
				-

Beim rasch verlaufenden Umsatz 1 : 1 werden rund 80 - 87 % des als O-Sulfonat eingebrachten Stickstoffs frei.

In besonderen Versuchen wurden nach Umsatz von 5 (bzw. 4; 2) mmol $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ mit 5 (bzw. 4; 2) mmol $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ und 15 (bzw. 12; 6) mmol KOH nach Destillation mit 30 proz. NaOH nur 0.7 (bzw. 0.5; 0.25) mmol NH_3 gefunden.-

3.3 mmol $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ lieferten allein mit 20 ml 30 proz. NaOH 0.55 mmol NH_3 .

Zur Isolierung des qualitativ nachgewiesenen Sulfaminats wurden 3.0 g (20 mmol) $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ mit 5.0 g (89 mmol) KOH in 30 ml Wasser gelöst und tropfenweise unter Kühlung mit Leitungswasser mit der Lösung von 4.5 g (40 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ in 10 ml Wasser versetzt. Nach 24 h wurde die Hauptmenge K_2SO_4 durch Zusatz von 40 ml Methanol gefällt, das Filtrat auf wenige ml eingeeengt und mit Äthanol das gebildete Sulfaminat neben etwas K_2SO_4 abgeschieden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 65 proz. Methanol wurden 200 mg reines $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ isoliert.

115.2 mg Sbst.: 201.1 mg BaSO_4 ; 52.9 mg Sbst.: 34.2 mg K_2SO_4 -

$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{K}$.	Ber. S 23.7	K 28.9
(135.2)	Gef. " 24.0	" 29.0

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$

Ähnlich wie mit $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ reagiert in exothermer Reaktion Hydroxylamin-O-sulfosäure im alkalischen Medium auch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$. Neben viel N_2 entstand wiederum nur wenig NH_3 .

Zur Bestimmung entstandenen Sulfats wurde wie bei den Versuchen mit $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ verfahren.

$C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$	$H_2N \cdot OSO_3H$	KOH	$BaSO_4$
g (mmol)			g (mmol)
0.89 (5.0)	0.56 (5.0)	0.6 (10.7)	1.26 (5.4)
0.90 (5.0)	0.57 (5.0)	0.6 (10.7)	1.18 (5.1)
0.90 (5.0)	0.57 (5.0)	0.6 (10.7)	1.24 (5.3)
1.79 (10.0)	2.26 (20.0)	2.8 (50.0)	4.88 (20.9)
1.79 (10.0)	2.26 (20.0)	2.8 (50.0)	4.90 (21.0)

Zur volumetrischen N_2 -Bestimmung wurde $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$ mit $H_2N \cdot OSO_3H$ und KOH im Molverhältnis 1 : 1 : 3 umgesetzt. Nach jeweils 30 min wurde die im LUNGE-Nitrometer über Wasser aufgefangene N_2 -Menge abgelesen. $H_2N \cdot OSO_3H$ konnte nach dieser Zeit nicht mehr nachgewiesen werden.

$C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$	$H_2N \cdot OSO_3H$	KOH	Gefunden N_2	
mg (mmol)			ml ($^{\circ}C$, Torr)	mg (mmol)
526.7 (2.9)	341.8 (3.0)	505 (9.0)	34.5 (21, 739)	37.8 (1.35)
535.0 (3.0)	342.0 (3.0)	505 (9.0)	34.3 (22, 739)	37.4 (1.33)
714.0 (4.0)	452.8 (4.0)	672 (12.0)	47.3 (21, 739)	51.9 (1.85)
718.0 (4.0)	452.3 (4.0)	672 (12.0)	45.8 (20, 740)	50.6 (1.81)
360.3 (2.0)	227.2 (2.0)	336 (6.0)	21.2 (20, 740)	23.4 (0.84)

Im Falle des $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$ werden sogar rund 90 % des als $H_2N \cdot OSO_3H$ eingesetzten Stickstoffs in Freiheit gesetzt, wenn wiederum mit dem Molverhältnis 1 : 1 gearbeitet wird.

Zur NH_3 -Bestimmung wurden 718.8 (bzw. 715.2) mg $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$ mit 454.8 (bzw. 453.6) mg $H_2N \cdot OSO_3H$ und 600 mg KOH umgesetzt. Nach Destillation mit 30 proz. NaOH waren in der Vorlage nur 2.8 (bzw. 1.0) ml 0.1n H_2SO_4 verbraucht.

Nach Reaktion von 4.5 g (40 mmol) $H_2N \cdot OSO_3H$ mit 3.6 g (20 mmol) $C_2H_5O \cdot NH \cdot SO_3K$ und 5.2 g (93 mmol) KOH in 40 ml Wasser konnten auf Zusatz von 40 ml CH_3OH 6.6 g (38 mmol) K_2SO_4 abgetrennt werden. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand aus 65 proz. CH_3OH umkristallisiert; es wurden 0.9 g (ber. 2.7 g) $H_2N \cdot SO_3K$ erhalten.

181.2 mg Sbst.: 315.3 mg $BaSO_4$; 137.9 mg Sbst.: 89.1mg K_2SO_4 -

$H_2N \cdot SO_3K$.	Ber. S 23.7	K 28.9
	Gef. " 23.9	" 29.0

$HN(OSO_3K)SO_3K$

Bei Reaktion von Hydroxylamin-iso-disulfonat mit Hydroxylamin-O-sulfosäure im alkalischen Medium wurde zunächst folgendes beobachtet:

In stark exothermer Reaktion tritt beim Zutropfen der wässrigen $H_2N \cdot OSO_3H$ -Lsg. zur alkalischen Lösung von $HN(OSO_3K)SO_3K$ sofort heftige N_2 -Entwicklung ein. NH_3 konnte auch nicht mit Indikatorpapier nachgewiesen werden.

Beim Umsatz $HN(OSO_3K)SO_3K : H_2N \cdot OSO_3H : KOH = 1 : 1 : 2$ herrschte nach Zugabe der gesamten Hydroxylamin-O-sulfosäure stark sauere Reaktion ($p_H \sim 1$); die Reaktionslösung blieb dagegen alkalisch ($p_H \sim 9-10$) beim Molverhältnis 1 : 1 : 3.

Bei diesem Molverhältnis konnte $H_2N \cdot OSO_3H$ nach

5 - 10 min mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ -Lösung nicht mehr nachgewiesen werden. Mit $\text{KJ}/\text{H}_2\text{SO}_4$ wurde in der Kälte keine Jodausscheidung beobachtet, in der Siedehitze dagegen trat nach einigen Sekunden spontane Gelbfärbung auf, womit überschüssiges iso-Disulfonat nachgewiesen war, das über die HJ oxydierende Stufe der Hydroxylamin-O-sulfosäure hinweg Hydrolyse erleidet.

Bei Umsetzungen $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K} : \text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H} : \text{KOH} = 1 : 2 : 5$ konnte auch nach Stehen über Nacht noch wenig iso-Disulfonat sowie $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ nachgewiesen werden. Eine Probe der Gemische setzte bereits in der Kälte aus angesäuerter J^- -Lsg. Jod in Freiheit, das schon mit einigen Tropfen $0.1\text{N } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ wieder verschwand und beim anschließenden Kochen erneut auftrat.

Zur quantitativen Sulfatbestimmung wurde $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ und KOH in kaltem Wasser gelöst und bei Kühlung mit Leitungswasser tropfenweise mit wässriger $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$ -Lsg. versetzt. Anschließend wurde im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt und jeweils 10 ml mit $2\text{N } \text{HCl}$ gegen Methylrot neutralisiert, dann mit $0.1\text{M } \text{BaCl}_2$ kalt gefällt. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1 h wurden die Niederschläge im Filtertiegel gesammelt und bei 800° geglüht.

Nachfolgende Übersicht gibt die Einwaagen an Ausgangsstoffen und die für 100 ml Reaktionslösung kalt im neutralen Medium gefundenen BaSO_4 -Mengen an.

$\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{H}$	KOH	BaSO_4
g (mmol)	g (mmol)		g (mmol)
5.37 (19.9)	2.28 (20.2)	3.40 (60.6)	7.26 (31.1)
5.39 (20.0)	2.26 (20.0)	3.40 (60.6)	7.04 (30.2)
2.69 (10.0)	1.13 (10.0)	1.68 (30.0)	3.53 (15.1)

Zur volumetrischen N_2 -Bestimmung wurden folgende Versuche durchgeführt:

HN(OSO ₃ K)SO ₃ K	H ₂ N·OSO ₃ H mg (mmol)	KOH	Gefunden N ₂	
			ml (°C, Torr)	mg (mmol)
1075.8 (4.0)	452.3 (4.0)	1200 (21.4)	50.4 (18, 735)	55.8 (1.99)
808.0 (3.0)	340.2 (3.0)	850 (15.2)	38.0 (20, 736)	41.7 (1.49)
808.9 (3.0)	339.8 (3.0)	870 (15.5)	38.4 (21, 736)	41.9 (1.50)
538.1 (2.0)	226.6 (2.0)	610 (10.9)	24.0 (19, 736)	26.5 (0.95)
268.2 (1.0)	113.3 (1.0)	300 (5.4)	12.5 (20, 736)	13.7 (0.49)
808.7 (3.0)	679.7 (6.0)	1000 (17.8)	73.3 (20, 734)	80.2 (2.86)
808.7 (3.0)	678.8 (6.0)	1000 (17.8)	72.4 (19, 734)	79.6 (2.84)
538.8 (2.0)	451.6 (4.0)	700 (12.5)	48.5 (19, 734)	53.3 (1.90)

Zur Isolierung des auch bei dieser Reaktion erwarteten Sulfaminats wurde nach Umsatz von 13.5 g (50 mmol) HN(OSO₃K)SO₃K, 11.3 g (100 mmol) H₂N·OSO₃H und 16.8 g (300 mmol) KOH in 200 ml Wasser nach 2 Tagen mit 170 ml CH₃OH die Hauptmenge K₂SO₄ gefällt. Das Filtrat wurde auf etwa 10 ml eingedunstet, dann mit C₂H₅OH zur Abscheidung von Sulfaminat versetzt. Umkristallisieren der Fällung aus 65 proz. CH₃OH lieferte 2.1 g (ber. 6.75 g) H₂N·SO₃K.

205.7 mg Sbst.: 356.5 mg BaSO₄; 161.6 mg Sbst.: 103.8 mg K₂SO₄

H ₂ N·SO ₃ K.	Ber. S 23.7	K 28.9
	Gef. " 23.8	" 28.8

Wurde im Molverhältnis 1 : 1 gearbeitet, so trat schon nach 15 min keine J⁻-Oxydation mehr ein; beim Molverhältnis 1 : 2 war H₂N·OSO₃H erst nach etwa 2 Tagen völlig verbraucht.

Einwirkung isomerer Hydroxylamin-mono-sulfonate auf Sulfit

Die Reaktion zwischen H₂N·OSO₃H und alkalischer Sulfitlösung verläuft ohne Gasentwicklung stark exotherm. Zur Ausschaltung der Neutralisationswärme wurden 6.8 g (50 mmol) H₂N·OSO₃Na mit 6.8 g (50 mmol) 92.2 proz. Na₂SO₃ in 50 ml Wasser bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei auch dann noch die Temperatur um etwa 40° anstieg. Eine Probe der neutral reagierenden Lösung wurde zur Zerstörung nicht umgesetzten O-Sulfonats mit einigen Tropfen verd. NaOH, dann zur Entfernung von Sulfit mit 3 proz. H₂O₂ gekocht. Fällt man anschließend mit überschüssigem BaCl₂ sämtliches Sulfat, so kann auf Zusatz von NaNO₂ zur angesäuerten Lösung erneut BaSO₄ erhalten werden.

Das so nachgewiesene Sulfaminat wurde beim Umsatz Na₂SO₃ : H₂N·OSO₃H : NaOH = 1 : 1 : 1 nach Abtrennung von Sulfat mit Methanol und Eindampfen des Filtrats mit etwa 60 proz. Ausbeute isoliert.

126.4, 123.8 mg Sbst.: 247.3, 242.6 mg BaSO₄ -
130.7, 164.0 " " : 77.8, 98.2 " Na₂SO₄ -

H ₂ N·SO ₃ Na.	Ber. S 26.9	Na 19.3
(119.1)	Gef. " 26.9, 26.9	" 19.3, 19.4

Die Reaktion zwischen Hydroxylamin-O-sulfonat und Sulfit verläuft rasch und beinahe quantitativ. Zur Prüfung wurden 3.110 g (19.7 mmol) K_2SO_3 , 2.228 g (19.7 mmol) $H_2N \cdot OSO_3H$ und 1.2 g (21.4 mmol) KOH in 40 ml Wasser umgesetzt; nach Auffüllen auf 100 ml wurden 20 ml der Mischung zu überschüssigem 0.1n Jod gegeben, mit 10 ml 2n HCl angesäuert und mit 0.1n Thiosulfat zurücktitriert. Für die gesamten 100 ml Reaktionslösung ergab sich ein 0.1n Jod-Verbrauch von nur 10.75 ml, entsprechend 85.1 mg an nicht umgesetztem K_2SO_3 . Bei einem analogen weiteren Versuch blieben 97 mg Sulfit zurück.

Beim Vermischen wässriger Lösungen von K_2SO_3 und dem isomeren $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ tritt keine Erwärmung auf. Zur Feststellung, ob überhaupt Reaktion stattfindet, wurden 1.558 g (9.8 mmol) K_2SO_3 und 1.488 g (9.8 mmol) $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ in 100 ml Wasser gelöst. Nach 10 min verbrauchten 10 ml der Mischung, zu überschüssiger, mit Natrium-acetat versetzter Jodlösung gegeben, dann mit 5 ml HCl (1:1) angesäuert, 37.1 ml 0.1n Jod, statt: 19.7 ml für $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ + 19.7 ml für K_2SO_3 = 39.4 ml 0.1n Jod.-

Beim Einfließenlassen von 10 ml Reaktionslösung zu bereits angesäuertem Jod wurden 19.8 ml 0.1n Jod verbraucht, da unter diesen Bedingungen nur Sulfit von Jod angegriffen wird. Nach 48 h lag der Verbrauch bei 35.0 ml bzw. 19.4 ml 0.1n Jod, bei einem unter gleichen Bedingungen durchgeführten weiteren Versuch bei 35.7 bzw. 19.1 ml.

Daß $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ im sauren Medium von Jod nicht merklich oxydiert wird, zeigen folgende Versuche, bei denen Mischungen von 5 ml 0.1n Jod und 5 ml HCl (1:1) nach Zusatz von $HO \cdot NH \cdot SO_3K$ mit Thiosulfat zurücktitriert wurden:

Einwaage mg $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$	Verbrauch ml 0.1n Jod
97.8	0.1
102.8	0.3
127.3	0.3
317.7	0.9

Während K_2SO_3 und $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ auch nach mehrstündigem Stehen praktisch nicht miteinander reagieren, tritt bei Umsetzung äquimolarer Mengen HSO_3K und $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ bereits nach 1 h Fällung von $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ein, die durch Zusatz von etwas Eisessig in der Wärme noch verstärkt werden kann.

2.3 g (10 mmol) 95.5 proz. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und 3.0 g (20 mmol) $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ wurden in etwa 10 ml Wasser gelöst. Nach 1 h wurde die Mischung auf Zusatz von 5 ml Eisessig kurz im Wasserbad auf etwa 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen konnten 2.5 g $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ isoliert werden, das sind 50 % d.Th.

221.0, 220.8 mg Subst.: 407.1, 407.7 mg BaSO_4 -

187.2, 182.0 " " : 128.0, 125.2 " K_2SO_4 -

$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Ber. S 25.3 K 30.9

(253.3) Gef. " 25.3, 25.4 " 30.7, 30.9

Zur Untersuchung der alkalischen Hydrolyse von $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ und $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wurden folgende qualitative Versuche angestellt:

5 g $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wurden in 100 ml 50 proz. KOH 6 h am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurden Proben kalt mit verd. HCl angesäuert und mit BaCl_2 versetzt. Ausbleiben einer BaSO_4 -Fällung zeigt, daß Imido-disulfonat selbst im stark alkalischen Medium in der Siedehitze kein Sulfat bildet.

2.7 g (10 mmol) $\text{HN}(\text{OSO}_3\text{K})\text{SO}_3\text{K}$ und 1.7 g (30 mmol) KOH, gelöst in 50 ml Wasser, gaben erst nach 6 h -mit BaCl_2 und verd. HCl versetzt- eine kräftige BaSO_4 -Trübung. Auch in Gegenwart von BaCl_2 verläuft die Sulfat-Bildung nicht schneller.

Umsetzung von $(\text{SNH})_4$ mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$

3.8 g (20 mmol) $(\text{SNH})_4$ wurden unter Rühren in 500 ml siedendem Methanol gelöst. Auf Zusatz von 5.4 g (40 mmol) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$ trat sofort Gelbfärbung auf, die sich im Verlauf von etwa 10 min nach kirschrot vertiefte. Es wurde noch 15 - 20 min im Sieden gehalten, dann rasch von unlöslichem Sulfat abgesaugt und das Filtrat 1.5 h auf -10° gekühlt. Der ausfallende $(\text{SN})_4$ wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre auf etwa 20 ml eingeeengt. Die nach Kühlen mit Aceton/Trockeneis erhaltene zweite Fällung an rohem $(\text{SN})_4$ wurde zusammen mit der ersten aus siedendem Benzol umkristallisiert und lieferte 1.0-1.2 g (27 - 32 % d.Th.) an reinem $(\text{SN})_4$.

163.9, 140.7 mg Sbst.: 35.6, 30.4 ml 0.1n HCl -

88.2 " " : 445.0 mg BaSO_4 -

$(\text{SN})_4$. Ber. N 30.4 S 69.6

(184.3) Gef. " 30.4, 30.3 " 69.3

Um das Verhalten von $(\text{SNH})_4$ bzw. $(\text{SN})_4$ gegenüber siedendem absol. CH_3OH zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt:

1.9 g durch Ausfällen mit Benzol aus Pyridin gereinigter Tetrahydro-schwefelstickstoff (35) wurden in 250 ml absol. Methanol $\frac{3}{4}$ h am Rückflußkühler gekocht. Die farblose Lösung wurde weitgehend eingeeengt; auf Zusatz von 100 ml Benzol wurden 1.7 g an rein weißem $(\text{SNH})_4$ zurück-erhalten.

3.7 g aus Benzol umkristallisierter $(\text{SN})_4$ wurden in 500 ml absol. Methanol 0.5 h unter Rückfluß gekocht. Dabei konnte die gleiche kräftige Rotfärbung beobachtet werden wie beim Umsatz von $(\text{SNH})_4$ mit $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OSO}_3\text{Na}$. Dann wurde wieder 1.5 h auf -10° gekühlt, auskristallisierter Schwefelstickstoff abgesaugt und das Filtrat unter N_2 -Atmosphäre im Vakuum eingeengt. Es gelang einmal 1.9 g, in einem weiteren Versuch 2.4 g $(\text{SN})_4$ zurückzuerhalten.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s
=====

- 1) F.SOMMER u.H.G.TEMPLIN, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1221 (1914)
- 2) F.RASCHIG, Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 245 (1906)
- 3) F.SOMMER, O.F.SCHULZ u.M.NASSAU, Z.anorg.allg.Chem. 147, 142
(1925)
- 4) H.E.M.SPECHT, A.W.BROWNE u.K.W.SHERK, J.Am.chem.Soc. 61, 1083
(1939)
- 5) A.MEUWSEN u. H.TISCHER, Z.anorg.allg.Chem. 294, 282 (1958)
- 6) U.WANNAGAT u.R.PFEIFFENSCHNEIDER, Naturw. 43, 178 (1956)
- 7) R.N.KELLER u.P.A.S.SMITH, J.Am.chem.Soc. 68, 899 (1946)
- 8) R.NAST, K.NYUL u.E.GRZIWOK, Z.anorg.allg.Chem. 267, 304 (1952)
- 9) R.NAST u.IRMGARD FÖPPL, Z.anorg.allg.Chem. 263, 310 (1950)
- 10) K.GLEU, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 702 (1928)
- 11) F.SOMMER u.O.F.SCHULZ, Friedlaender, Fortschritte der
Teerfarbenfabrikation 13, 203 (1916-1921)
- 12) R.N.KELLER u.P.A.S.SMITH, J.Am.chem.Soc. 66, 1122 (1944)
- 13) P.A.S.SMITH, J.Am.chem.Soc. 70, 323 (1948)
- 14) M.WILHELM, Diplom-Arbeit Erlangen 1957
- 15) E.FIUCK u. MARGOT BECKE¹GOEHRING, Z.anorg.allg.Chem. 292, 229
(1957)
- 16) A.MEUWSEN, Z.anorg.allg.Chem. 266, 250 (1951)
- 17) G.GEVER u.K.HAYES, J.org.Chem. 14, 813 (1949)
- 18) G.J.DOYLE u.N.DAVIDSON, J.Am.chem.Soc. 71, 3491 (1949)
- 19) L.F.AUDRIETH u.M.SVEDA, J.org.Chem. 9, 89 (1944)

- 20) T.CURTIUS, J.pr.Chem. (2) 92, 87 (1915)
- 21) F.RASCHIG, Lieb.Ann.Chem. 241, 171 (1887)
- 22) E.BERGLUND, Lunds Univ.Arsskr. 12, 26 (1876)
Bl.Soc.chim. (2) 25, 455 (1876)
- 23) P.BAUMGARTEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 1929 (1936)
- 24) W.TRAUBE u.M.WOLFF, Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 1493 (1920)
- 25) P.BAUMGARTEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 1976 (1926)
- 26) P.BAUMGARTEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 1166 (1926)
- 27) P.BAUMGARTEN u.ILSE MARGGRAFF, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 1582
(1931)
- 28) A.WOHL u.F.KOCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 3295 (1910)
- 29) W.TRAUBE, H.OHLENDORF u.H.ZANDER, Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 1482
(1920)
- 30) F.RASCHIG, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 4581 (1907)
- 31) F.RASCHIG, Schwefel-u. Stickstoffstudien, Verlag Chemie
Leipzig-Berlin 1924, S.154
- 32) F.RASCHIG, Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 206 (1923)
- 33) H.OERTEL, Diplom-Arbeit Erlangen 1955
- 34) W.JOSEPH, Dissertation Erlangen 1955
- 35) A.MEUWSEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 1959 (1929)
- 36) F.SCHLOSSNAGEL, Dissertation Erlangen 1951
- 37) A.KURTENACKER u.J.WAGNER, Z.anorg.allg.Chem. 120, 261 (1922)
- 38) G.S.JAMIESON, Am.J.Sci. 33, 352 (1912)
- 39) L.F.AUDRIETH u.L.H.DIAMOND, J.Am.chem.Soc. 76, 4869 (1954)
- 40) T.ZEREWITINOFF, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 2023 (1907)

Lebenslauf

Am 12. Juni 1931 wurde ich als Sohn des Kaufmanns August Wilhelm und dessen Ehefrau Hedwig, geb. Brübach in Nürnberg geboren.- Von 1938-42 besuchte ich in Nürnberg die Volksschule. 1942-43 war ich Schüler des Neuen Gymnasiums und von 1943-48 des Realgymnasiums zu Bad Sooden-Allendorf a.d. Werra. Ab Sommer 1948 besuchte ich die letzten drei Klassen des Realgymnasiums Nürnberg, wo ich auch im Juni 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Im Winter-Sem. 1951/52 begann ich mit dem Chemie-Studium an der Universität Erlangen. Im Juli 1954 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Mai 1956 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit und die vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen aus. Dort war ich von November 1954 bis Oktober 1956 wissenschaftliche Hilfskraft und bin seit November 1956 als wissenschaftlicher Assistent tätig.

